

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA DAS MANGANITAS $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In}$
e Sc) PURAS E DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E TERRAS RARAS**

AFRÂNIO MANOEL DE SOUSA

São Cristóvão

2018

**SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA DAS MANGANITAS $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In}$
e Sc) PURAS E DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E TERRAS RARAS**

AFRÂNIO MANOEL DE SOUSA

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

São Cristóvão

2018

RESUMO

Estuda-se neste trabalho as manganitas h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc}$), que são materiais que apresentam importantes propriedades multiferroicas. A simulação atomística clássica foi usada com o objetivo de obter um conjunto de potenciais interatômicos que descrevam as propriedades estruturais da família de manganitas na fase ferroelétrica (FE). As propriedades estruturais como os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e as distâncias interatômicas foram investigadas e comparadas com a literatura. Em vista disso, a influência da pressão química nessas propriedades estruturais foi analisada. Observou-se que os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária aumentam à medida que o raio iônico do íon R^{3+} aumenta. Todas as manganitas h-RMnO_3 foram submetidas a uma pressão hidrostática de até 40 GPa. Verificou-se que houve uma redução nos parâmetros de rede (a e c) e no volume da célula unitária à medida que a pressão hidrostática aumenta. A fase paraelétrica (PE) foi estudada utilizando os potenciais interatômicos desenvolvidos na fase ferroelétrica. Com isso, as propriedades estruturais nessa fase foram obtidas e comparadas com a literatura. O efeito da dopagem com íons trivalentes foi estudado em três sítios cristalográficos (Mn, Lu1 e Lu2) da manganita h-LuMnO_3 . A energia de solução foi calculada para todos os dopantes (Al, Cr, Ga, Fe, Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) e os resultados mostraram que o sítio do Mn possui a menor energia de solução, portanto, esse é o sítio energeticamente mais favorável. Diante disso, os metais (Al, Cr, Ga, Fe) se mostraram energeticamente mais favoráveis que os terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) no sítio do Mn, porém nos sítios do Lu1 e Lu2 os terras raras são mais favoráveis de serem incorporados. As distâncias interatômicas calculadas no sítio do Mn diminuem após a dopagem com os metais (Al, Cr, Ga e Fe), enquanto que essas distâncias aumentam quando a dopagem é realizada com os terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La). Além disso, os efeitos da dopagem na distorção ferroelétrica foram avaliadas com a mudança no ângulo de *tilting* da bipirâmide MnO_5 . Um aumento do ângulo de *tilting* em relação ao sistema puro é obtido quando a dopagem é realizada com metais (Al, Cr, Ga, Fe) para todos os sítios estudados. Por outro lado, o ângulo de *tilting* decresce quando ocorre a incorporação de íons terras raras nos sítios do Mn e Lu1, mas aumenta quando a dopagem dos terras raras é realizada no sítio do Lu2.

Palavras-chave: Manganitas h-RMnO_3 . Simulação atomística. Dopagem.

ABSTRACT

In this work, we studied the h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In and Sc) manganites which are materials with important multiferroic properties. The classical atomistic simulation was used in order to obtain a set of interatomic potentials that describe the structural properties of manganite family in ferroelectric phase (FE). The structural properties such as the lattice parameters, the unit cell volume and the interatomic distances were investigated and compared with results of the literature. The influence of chemical pressure on the structural properties of these compounds was analyzed. It was observed that the lattice parameters (a and c) and the volume of the unit cell increase as the ionic radius of the R³⁺ ion increases. All h-RMnO₃ manganites were studied under hydrostatic pressure up to 40 GPa. It was observed that the lattice parameters (a and c) and the unit cell volume decrease with an increase in the hydrostatic pressure. The paraelectric phase (PE) was studied using the interatomic potential developed in the ferroelectric phase. Thus, the structural properties in this phase were obtained and compared with the literature. Effects of doping of trivalent ions on the h-LuMnO₃ manganite were studied in three crystallographic sites (Mn, Lu1 and Lu2). Solution energy was calculated for all dopants (Al, Cr, Ga, Fe, Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) and the results showed that the Mn site has the lowest solution energy, therefore, the Mn site is energetically more favorable. The metals (Al, Cr, Ga, Fe) dopants proved to be more favorable to incorporate at the Mn site than rare earths ones (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd and La), but at the Lu site the rare earths are energetically more favorable to incorporate. The calculated interatomic distances at the Mn site decreases when doping with metal (Al, Cr, Ga and Fe). However, these distances increase when doping is done with rare earth (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd and La). In addition, important ferroelectric distortion properties were evaluated due the change in the tilting angle of the MnO₅ bipyramid. The tilting angle increases in the pure system if the doping is done with metals (Al, Cr, Ga, Fe) for all sites. On the other hand, the tilting angle decreases with rare earth ions incorporation at the Mn and Lu1 sites and increases in the rare earths doping at the Lu2 site.

Keywords: Manganites h-RMnO₃. Atomistic simulation. Doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática evidenciando as diferenças entre as fases ferroelétrica e paraelétrica da família h-RMnO ₃	17
Figura 2 – Representação esquemática do <i>Shell model</i> sob a ação de uma força harmônica com constante de mola k	32
Figura 3 – Ilustração dos principais tipos de defeitos pontuais em uma rede cristalina bidimensional.	36
Figura 4 – Esboço em perspectiva bidimensional mostrando a divisão do espaço em região 1, região 2a e região 2b no método de <i>Mott-Littleton</i> [51].....	37
Figura 5 – Estrutura cristalina das manganitas h-RMnO ₃ na fase ferroelétrica.	45
Figura 6 – A energia da rede da família de manganitas h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺	46
Figura 7 – Evolução do parâmetro de rede a da família h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].	47
Figura 8 – Evolução do parâmetro de rede c da família h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].	48
Figura 9 – Evolução do volume da célula unitária e da razão c/a da família h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺ . Os resultados deste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].	49
Figura 10 – Representação esquemática das estruturas locais nas manganitas h-RMnO ₃ . a) Sítio R1, b) Sítio R2 e c) Sítio Mn.	51
Figura 11 – Distâncias interatômicas Mn – O1 e Mn – O2 nas manganitas h-RMnO ₃ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].	52
Figura 12 – Distâncias interatômicas Mn – O3 e Mn – O4 nas manganitas h-RMnO ₃ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].	53
Figura 13 – Distâncias interatômicas entre R1 – O1, R1 – O2 e R1 – O3 nas manganitas h-RMnO ₃ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].	54

Figura 14 – Distâncias interatômicas entre R2 – O1, R2 – O2 e R2 – O4 nas manganitas h-RMnO ₃ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].	55
Figura 15 – Distância R – O _{apical} – R nas manganitas h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺ .	56
Figura 16 – Esquema ilustrativo mostrando os ângulos de <i>apical tilting</i> (α) e <i>planar tilting</i> (β) da bipirâmide MnO ₅ das manganitas h-RMnO ₃ .	57
Figura 17 – Ângulos de <i>apical tilting</i> , <i>planar tilting</i> e o <i>buckling</i> nas manganitas h-RMnO ₃ em função do raio iônico do íon R ³⁺ .	58
Figura 18 – Influência da pressão hidrostática no parâmetro de rede <i>a</i> nas manganitas h-RMnO ₃ .	59
Figura 19 – Influência da pressão hidrostática no parâmetro de rede <i>c</i> nas manganitas h-RMnO ₃ .	60
Figura 20 – Influência da pressão hidrostática no volume da célula unitária nas manganitas h-RMnO ₃ .	61
Figura 21 – Comparação entre os parâmetros de rede (<i>a</i> e <i>c</i>) e o volume da célula unitária em função da pressão hidrostática para o h-LuMnO ₃ . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura obtidos experimentalmente [64] e via DFT [28].	62
Figura 22 – Comparação dos parâmetros de rede (<i>a</i> e <i>c</i>) e o volume da célula unitária em função da pressão hidrostática neste trabalho com o experimental [62] para o h-TmMnO ₃ .	62
Figura 23 – Distâncias interatômicas entre o manganês e seus oxigênios <i>apicals</i> e planares em função da pressão hidrostática para as manganitas h-RMnO ₃ .	64
Figura 24 – Evolução do ângulo de <i>apical tilting</i> em função da pressão hidrostática para as manganitas h-RMnO ₃ .	65
Figura 25 – Variação do ângulo de <i>tilting</i> ($\Delta\alpha$) em função da variação da pressão hidrostática (ΔP) a cada cinco intervalos de 8 GPa (Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 , Δ_5) para as manganitas h-RMnO ₃ .	66
Figura 26 – Parâmetros de rede (<i>a</i> e <i>c</i>) e o volume da célula unitária para a família h-RMnO ₃ na fase PE. Resultados obtidos neste trabalho são comparados com os valores estimados [10,14,19,31] e experimental [36].	68

Figura 27 – Comportamento das distâncias interatômicas planares e <i>apicals</i> na estrutura local do átomo R nas manganitas h-RMnO ₃ na fase PE [10,14,19,31,36].	69
Figura 28 – Comparação entre os valores estimados [10,14,19,31], experimental [36] e calculados neste trabalho das distâncias Mn – O1 (x2) e Mn – O2 (x3) na fase PE das manganitas h-RMnO ₃ .	70
Figura 29 – Energia de solução calculada nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 em função do raio iônico dos dopantes trivalentes na manganita h-LuMnO ₃ .	73
Figura 30 – <i>Apical tilting</i> da bipirâmide MnO ₅ nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 na manganita h-LuMnO ₃ dopada com os metais (Al,Cr, Ga, Fe) e com terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd, La).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura de transição antiferromagnética (T_N) e temperatura de transição ferroelétrica (T_c) na família h-RMnO ₃	16
Tabela 2–Potenciais interatômicos para as manganitas h-RMnO ₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc)	43
Tabela 3 – Parâmetros do <i>Shell model</i> para as manganitas h-RMnO ₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc).	43
Tabela 4 – Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados dos óxidos precursores.	44
Tabela 5 – Posição da coordenada fracionária z do O1 nas manganitas h-RMnO ₃ na fase PE.	67
Tabela 6 – Mudanças das distâncias interatômicas (em %) devido à incorporação dos dopantes trivalentes (M^{3+}) no sítio Mn em relação ao sistema puro em h-LuMnO ₃	75
Tabela 7 – Mudanças das distâncias interatômicas (em %) para a incorporação dos dopantes trivalentes (M^{3+}) nos sítios do Lu1 e Lu2 em relação ao sistema puro no h-LuMnO ₃	77
Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-ErMnO ₃ com as referências obtidas na literatura. ...	91
Tabela 9 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-TmMnO ₃ com as referências obtidas na literatura... ..	91
Tabela 10 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-YbMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	92
Tabela 11 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-LuMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	92
Tabela 12 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-InMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	93
Tabela 13 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-ScMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	93
Tabela 14 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-ErMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	94
Tabela 15 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-TmMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	95

Tabela 16 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-YbMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.....	95
Tabela 17 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-LuMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	96
Tabela 18 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-InMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.	97
Tabela 19 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-ScMnO ₃ com as referências obtidas na literatura.....	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	13
1.2	Organização da tese.....	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	Manganitas RMnO_3 ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{In}$ e Sc)	15
2.2	Manganitas hexagonais RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{In}$ e Sc)	16
2.2.1	Origem do mecanismo de ferroeletricidade nas manganitas h-RMnO_3	18
2.2.2	Estudos experimentais das manganitas h-RMnO_3 dopados.....	20
2.2.3	Efeitos de pressão química e hidrostática nas manganitas h-RMnO_3	21
2.2.4	Estudos baseados em simulação atomística nas manganitas h-RMnO_3	23
2.2.5	A fase paraelétrica nas manganitas h-RMnO_3	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1	Modelagem computacional	27
3.2	Potenciais interatômicos	29
3.3	Polarizabilidade iônica	31
3.4	Minimização da energia	33
3.5	Defeitos	35
3.5.1	Métodos de cálculos de defeitos	36
3.6	O código GULP	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	Modelagem das manganitas h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) e os potenciais interatômicos na fase ferroelétrica	40
4.2	Fase ferroelétrica	44
4.2.1	Efeitos de pressão química	45
4.2.1.1	Parâmetros de rede	46
4.2.1.2	Distâncias interatômicas	50
4.2.1.3	Distorções ferroelétricas	56
4.2.2	Efeitos de pressão hidrostática	58
4.2.2.1	Parâmetros de rede	59

4.2.2.2	Distâncias interatômicas	63
4.2.2.3	Distorções ferroelétricas	64
4.3	Fase paraelétrica	66
4.4	Simulação de defeitos trivalentes no h-LuMnO₃.....	71
4.4.1	Energia de solução dos defeitos	71
4.4.2	Distorção local na vizinhança do defeito.....	74
4.4.3	Efeitos da dopagem na distorção ferroelétrica.....	78
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICES	91
	APÊNDICE A – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE, VOLUME E RAZÃO <i>c/a</i> NA FASE FERROELÉTRICA	91
	APÊNDICE B – COMPARAÇÃO ENTRE AS DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS NA FASE FERROELÉTRICA	94

1 INTRODUÇÃO

As manganitas hexagonais h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) são materiais multiferroicos de grande importância tecnológica, pois são candidatas a novas aplicações como memórias não voláteis, transistores de efeito de campo ferroelétrico, entre outras [1,2]. Devido a essas importantes aplicações o comportamento magnético e ferroelétrico desses sistemas têm ganhado destaque e relevantes discussões sobre os mecanismos que dão origem a esses comportamentos foram levantados pela literatura [3].

As estruturas cristalinas na fase ferroelétrica (FE) dessas manganitas hexagonais possuem na estrutura local da bipirâmide MnO_5 ângulos de *tilting* que desaparecem na fase paraelétrica (PE). Essa última fase ocorre em altas temperaturas. A distorção ferroelétrica é resultado do deslocamento assimétrico ao longo do eixo c dos íons R^{3+} quando o sistema muda da fase PE para a fase FE. Associadas a essa mudança de fase, importantes modificações também ocorrem nos parâmetros de rede, distâncias interatômicas e no volume da célula unitária.

É de grande importância conhecer as propriedades estruturais de cada manganita e estudar o comportamento dessas propriedades para todos os membros da família sob certas condições ou efeitos, como por exemplo, quando os sistemas são submetidos a efeitos de pressão química, pressão hidrostática e efeitos de dopagem. Este tipo de abordagem fornecem informações que auxiliam na compreensão de diversas propriedades físicas, possibilitando avançar na produção e desenvolvimento de novos dispositivos em potenciais aplicações tecnológicas.

Nesse sentido, verifica-se a necessidade de estudos que revelem os diversos aspectos da natureza do comportamento do íon R^{3+} em h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) na fase FE. Isso porque, alterações no raio iônico do íon R^{3+} podem provocar modificações em diversas propriedades na família como, por exemplo, em propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, ferroelétricas, entre outras. Além disso, pouco se conhece sobre como se comporta a família h-RMnO_3 sob influência da pressão hidrostática externa. Menos ainda se conhece sobre a fase paraelétrica. As distorções ferroelétricas são também fenômenos importantes a serem investigadas, pois são essas distorções que promovem a ferroeletricidade no sistema.

A incorporação de defeitos trivalentes na estrutura cristalina de um dos membros da família (h-LuMnO_3) é investigada na fase FE em três sítios cristalográficos diferentes com

metais de transição e elementos terras raras. Os efeitos de dopagem nesse material provocam alterações significativas nas estruturas locais dos íons de Lu^{3+} e Mn^{3+} como aumento ou diminuição nas distâncias interatômicas, que por sua vez, podem alterar as propriedades magnéticas como a temperatura de Néel (T_N). Além disso, modificações na distorção ferroelétrica são importantes para a compreensão da física dessa família de manganitas.

A simulação computacional é uma boa ferramenta para realizar estudos e previsões a cerca dessas propriedades já mencionadas. Ela vem se tornando bastante popular há algumas décadas, pois robustos códigos computacionais foram desenvolvidos. Associado a esse fato, tem-se o crescimento do poder computacional de processamento que permite a realização de cálculos em materiais cada vez mais complexos. Com esse avanço, grandes áreas da ciência moderna têm acompanhado esse ritmo de crescimento. Porém, dependendo do sistema em estudo e de quais são as propriedades de interesse, algumas modelagens computacionais ainda continuam com um alto custo computacional.

Considerando esses fatos e a necessidade de trabalhos teórico-computacionais, neste trabalho adotou-se a simulação atomística clássica para descrever as propriedades da família de manganitas h-RMnO_3 ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc}$). Frente ao grande número de cálculos necessários para estudar toda a família pura (sem a inserção de defeitos) e também com a incorporação de defeitos em sua rede, a metodologia adotada aqui possui uma boa relação custo-benefício, devido ao baixo custo computacional exigido pela técnica e os ótimos resultados já conhecidos da literatura usando este tipo de simulação.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral obter um conjunto de potenciais interatômicos para simular as propriedades estruturais e de distorção ferroelétrica das manganitas h-RMnO_3 ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc}$) puras e dopadas com íons trivalentes de metais de transição e terras raras. Os objetivos específicos foram:

- Estudar a influência do íon R^{3+} na estrutura cristalina na fase FE, investigando propriedades como parâmetros de rede, volume da célula unitária e distâncias interatômicas.
- Investigar o comportamento dessas manganitas quando são submetidas à pressão hidrostática.

- Estudar a evolução dos ângulos de *tilting* e propriedades de distorção que auxiliam na discussão das propriedades ferroelétricas da família de materiais.
- Obter as propriedades estruturais na fase paraelétrica da família de materiais usando os mesmos potenciais desenvolvidos da fase ferroelétrica, a fim de inserir informações fundamentais sobre a fase paraelétrica que ainda é pouco estudada.
- Investigar a inserção dos dopantes metais de transição (Al, Cr, Ga e Fe) e terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 do ponto de vista energético (energia de solução) e de distorções ferroelétricas para o composto h-LuMnO₃.

1.2 Organização da tese

Este trabalho está organizado em seis capítulos onde se estuda importantes aspectos sobre várias propriedades das manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc), iniciando com uma introdução geral sobre o escopo do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão dos principais trabalhos da literatura sobre as manganitas RMnO₃ mostrando toda a discussão existente envolvendo a origem da ferroeletricidade nesses materiais durante a mudança da fase ferroelétrica e para a fase paraelétrica. Além de abordar os temas relacionados a dopagem, efeitos de pressão química e pressão hidrostática e os trabalhos de simulação atomística já existentes na literatura.

No capítulo 3 é descrita toda a fundamentação teórica necessária para a compreensão dos cálculos realizados nesta tese. A modelagem computacional atomística clássica é estudada abordando o desenvolvimento e a utilização dos potenciais interatômicos, os modelos de polarização iônica, a minimização da energia do sistema e os tipos de defeitos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões obtidas através da simulação atomística clássica realizada nas fases FE e PE para a família de manganitas h-RMnO₃ e o estudo de defeitos trivalentes no h-LuMnO₃. As várias propriedades encontradas foram comparadas com dados experimentais e teóricos existentes na literatura.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e contribuições deste trabalho para o entendimento dessa família de manganitas.

Por último, listamos um conjunto de referências bibliográficas e apêndices que dão suporte aos argumentos desenvolvidos neste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A complexa relação entre propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das manganitas RMnO_3 tem sido motivo de várias discussões na literatura. Um foco especial tem sido o estudo das propriedades estruturais que levam a distorção ferroelétrica nesses sistemas e discutem os modelos que são usados para descrever a origem da ferroeletricidade. Também foram realizados vários estudos com esses sistemas dopados, buscando-se entender o comportamento causado pelos defeitos nas estruturas locais. Investigações sobre os efeitos de pressão química e hidrostática nas propriedades estruturais e ferroelétricas de alguns desses compostos foram realizadas. Usando simulação atomística clássica, algumas manganitas puras e dopadas foram estudadas. Por fim, estudos sobre a fase paraelétrica são apresentados. Portanto, neste capítulo, é descrito de maneira sucinta as últimas investigações encontradas na literatura sobre as manganitas RMnO_3 , com maior destaque a fase hexagonal ferroelétrica.

2.1 Manganitas RMnO_3 (R = La – Lu, Y, In e Sc)

As manganitas RMnO_3 (R = La – Lu, Y, In e Sc) são materiais multiferroicos muito estudados devido ao grande potencial no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. As manganitas RMnO_3 se cristalizam em duas estruturas dependendo do raio iônico do íon R^{3+} . As manganitas que possuem íon R^{3+} com um grande raio iônico (R = La – Dy) se cristalizam em uma estrutura ortorrômbica (ou perovskita distorcida). Por outro lado, as manganitas que possuem íon R^{3+} com um pequeno raio iônico (R = Ho – Lu, Y, In e Sc) se cristalizam em uma estrutura hexagonal. As estruturas cristalinas dessas duas famílias foram estudadas e podem ser obtidas através de algumas técnicas experimentais [4 – 6].

Multiferroicos são materiais que apresentam simultaneamente numa mesma fase cristalina dois ou mais ordenamentos ferroicos (ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade). As temperaturas em que ocorre a combinação dessas ordens são relativamente mais altas nas manganitas hexagonais do que nas manganitas ortorrômbicas. Porém, nenhuma delas são magnetoelétricas à temperatura ambiente. As manganitas RMnO_3 podem ser classificadas quanto à origem da sua ferroeletricidade como do tipo I ou II [7]. As manganitas hexagonais RMnO_3 são multiferroicos do tipo I cuja a ferroeletricidade e o

magnetismo possuem origens diferentes. As do tipo II são manganitas ortorrômbicas que têm sua ordem elétrica causada pelo ordenamento magnético [1,2,8].

2.2 Manganitas hexagonais RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{In}$ e Sc)

A coexistência de ordenamentos magnéticos e ferroelétricos em uma mesma fase cristalina das manganitas hexagonais (h-RMnO_3) é ainda muito estudada pela comunidade científica especializada. Na tabela 1 são mostrados alguns valores encontrados para as temperaturas de transição associadas às mudanças das propriedades elétricas e magnéticas dessa família. Nessas manganitas, a temperatura de transição antiferromagnética (T_N) ocorre em temperaturas que variam de 70 K a 130 K, enquanto que a temperatura de transição ferroelétrica (T_C) ocorre aproximadamente entre 570 K a 1000 K.

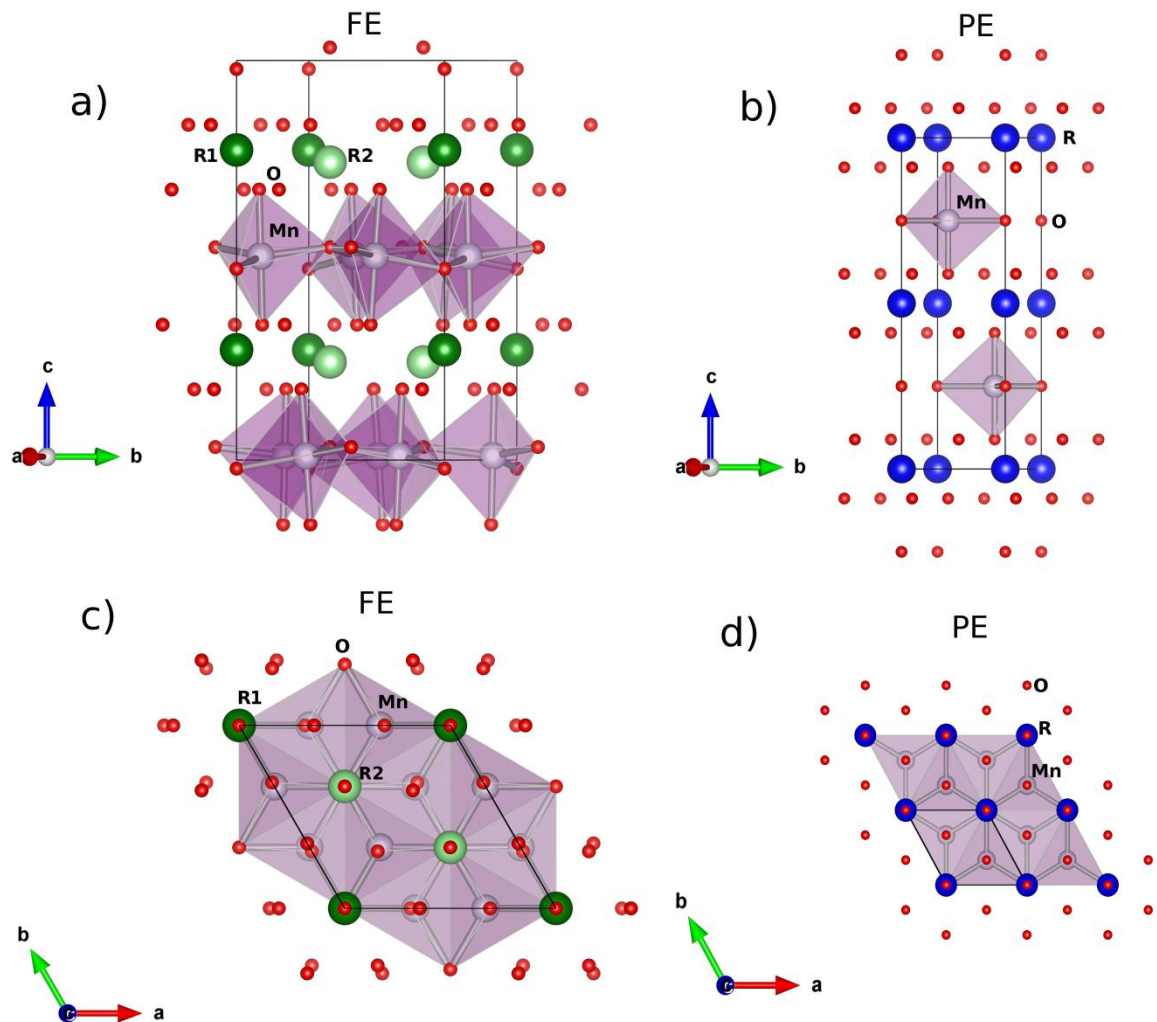
Tabela 1 – Temperatura de transição antiferromagnética (T_N) e temperatura de transição ferroelétrica (T_C) na família h-RMnO_3 .

Materiais	T_N (K)	T_C (K)	Ref
h-YMnO ₃	72	920	[9,10]
h-HoMnO ₃	76	873	[10 – 12]
h-ErMnO ₃	79, 81	833	[10 – 12]
h-TmMnO ₃	84, 86	573	[10 – 12]
h-YbMnO ₃	87, 89	993	[10 – 12]
h-LuMnO ₃	90	750	[9,10,13]
h-InMnO ₃	120	-	[14]
h-ScMnO ₃	130	-	[12]

A figura 1 mostra uma representação esquemática das estruturas cristalinas das fases ferroelétrica (FE) e paraelétrica (PE). Detalhes dessas estruturas são exibidas em três dimensões (ver figuras 1a) e 1b)) e em duas dimensões mostrando o plano ab com as suas bases hexagonais em ambas as fases (ver figuras 1c) e 1d)). A fase FE possui um grupo espacial $P6_3cm$ com os átomos de Mn ocupando o centro de uma bipirâmide trigonal (MnO_5)

distorcida. Essa distorção desaparece na fase PE. A distorção ferroelétrica, como será discutida mais adiante, é uma característica importante associada com a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica (FE→PE) nesses compostos. A fase PE possui um grupo espacial cristalográfico P63/mmc. Nela, o volume da célula unitária é reduzido para cerca de 1/3 do volume da fase ferroelétrica e várias outras mudanças estruturais correm nos íons Mn^{3+} e R^{3+} . Detalhes sobre as estruturas locais de ambas as fases são abordadas no capítulo 4.

Figura 1 – Representação esquemática evidenciando as diferenças entre as fases ferroelétrica e paraelétrica da família h-RMnO₃.



2.2.1 Origem do mecanismo de ferroeletricidade nas manganitas h-RMnO₃

O mecanismo que dá origem a ferroeletricidade nas manganitas h-RMnO₃ ainda é bastante discutido na literatura. Vários estudos com alguns dos membros mais importantes dessa família têm sido publicados e modelos foram propostos para explicar esse fenômeno.

O YMnO₃ é um dos membros da família h-RMnO₃ mais estudados até o momento e vários trabalhos com esse material foram publicados provocando intensos debates. O modelo Mn d^0 - *ness* foi sugerido como o causador da ferroeletricidade nesse sistema [15]. Segundo esse estudo as mudanças na hibridização dos orbitais p_z do O e nos orbitais desocupados d_z^2 do Mn podem induzir uma distorção ferroelétrica. Os orbitais d semipreenchidos do íon Mn³⁺ fornecem um momento magnético e isso pode explicar a coexistência do magnetismo e da ferroeletricidade na fase hexagonal do YMnO₃ [15].

Em outro trabalho do mesmo grupo [16] mostra que a fase ferroelétrica do h-YMnO₃ é caracterizada por um *buckling* das camadas da bipirâmide MnO₅ e acompanhada por deslocamentos dos íons de Y que levam a um momento de dipolo e isso gera uma polarização elétrica resultante ao longo do eixo cristalográfico c [16]. Nesse estudo foi constatado que a distorção FE era causada puramente por efeitos eletrostáticos e que não estariam associados com atividades químicas ou com a rehibridização de orbitais atômicos. A comparação entre a densidade de estados mostrou que as ligações entre os estados Mn 3d e O 2p são claramente menores que as interações entre Y e O, porém a densidade de estados da fase ferroelétrica é bastante similar a da fase paraelétrica, confirmando que não há uma rehibridização significativa.

Um trabalho experimental investigou a estrutura eletrônica do YMnO₃ através da espectroscopia de absorção de raios X [17]. As ligações entre Mn – O e Y – O foram estudadas em detalhes. Nesse trabalho foi verificado que ocorria uma forte hibridização dos orbitais Mn 3d – O 2p e Y 4d – O 2p, especialmente ao longo do eixo c cristalino que é a direção da polarização elétrica do material. Além disso, essa forte hibridização contribuiu para grandes anomalias nas cargas efetivas de *Born* nos sítios do Y e O. Esses resultados contrariam previsões anteriores [16] e com isso, foi sugerido o modelo Y d^0 - *ness*, com a rehibridização Y 4d – O 2p sendo apontada como mecanismo que dá origem a ferroeletricidade nesse sistema.

A origem da ferroeletricidade nas manganitas hexagonais foi ampliada com os trabalhos experimentais nos compostos YMnO₃ [18] e LuMnO₃ [19]. Foram estudados

utilizando a técnica denominada de *Maximum Entropy Method* (MEM) que permite obter a distribuição da densidade eletrônica do sistema usando dados de difração de raios X. Para o YMnO_3 , os resultados da densidade eletrônica, quando o sistema muda da fase PE para a fase FE, mostraram que a ligação $\text{Y1} - \text{O3}$ ao longo do eixo c , tem mudança na distribuição de cargas que é originada por conta da rehibridização dos orbitais $4d$ do Y e dos orbitais $2p$ do O . Porém, a densidade eletrônica da ligação $\text{Y2} - \text{O4}$ é bem menor se comparada com a ligação $\text{Y1} - \text{O3}$. Para o LuMnO_3 , o estudo da densidade eletrônica revelou o caráter covalente para ambas as ligações $\text{Lu1} - \text{O3}$ e $\text{Lu2} - \text{O4}$ ao longo do eixo c , havendo um aumento da hibridização abaixo da temperatura de transição FE na ligação $\text{Lu1} - \text{O3}$. Apesar da ligação $\text{Lu2} - \text{O4}$ possuir caráter covalente em ambas as fases PE e FE e isso contribuir em grande parte na polarização espontânea do LuMnO_3 , constatou-se que não houve alteração da natureza dessa ligação durante a mudança de fase. A hibridização entre os orbitais $\text{Lu } 5d$ e $\text{O } 2p$ é apontada como a causa principal da ferroeletricidade no LuMnO_3 .

A ferroeletricidade no composto HoMnO_3 [20] foi estudada examinando o mecanismo que dá origem a distorção ferroelétrica ao longo do eixo c , usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Os resultados apontaram que há uma assimetria na ligação $\text{Ho} - \text{O}$ e que esta ligação é fortemente covalente. Os orbitais envolvidos na assimetria dessa ligação são os $5d_z^2$ do Ho e os $2p_z$ do O . Portanto, esse foi outro membro da família de manganitas em que o mecanismo de rehibridização é apontado como a origem da ferroeletricidade.

A combinação de uma análise estrutural e eletrônica feita no YMnO_3 [21], retomou a discussão da origem da ferroeletricidade nas $h\text{-RMnO}_3$. Foi realizado um tratamento térmico com várias estruturas, o grau de distorção da rede foi analisado através de uma investigação sistemática estrutural, magnética e ferroelétrica. Nesse trabalho foi sugerido que a transferência de carga da ligação $\text{Y} - \text{O}$ dos estados hibridizados $\text{Y } 4d - \text{O } 2p$ para a ligação $\text{Mn} - \text{O}$ dos estados hibridizados $\text{Mn } 3d - \text{O } 2p$ é a responsável pela origem da ferroeletricidade nesse composto.

Os compostos YMnO_3 [22] e LuMnO_3 [23] foram estudados através de cálculos baseados na DFT. Nesses trabalhos, a análise topológica de Bader foi usada para investigar a natureza das ligações químicas durante a transição ferroelétrica. Houve um grande aumento na densidade eletrônica das ligações do $\text{Lu} - \text{O}$ ao longo do eixo c , principalmente na ligação $\text{Lu1} - \text{O3}$ quando o sistema muda da fase PE para a fase FE. Isso caracteriza a rehibridização entre os orbitais $5d_z^2$ do Lu1 com os orbitais $2p_z$ do O3 . De forma similar a mudança na

densidade eletrônica das ligações do Y1 – O3 e a consequente rehibridização dos orbitais $4d_z^2$ do Y com os orbitais $2p_z$ dos O3 também foi obtida.

2.2.2 Estudos experimentais das manganitas h-RMnO₃ dopados

Estudos experimentais envolvendo efeitos da inserção de dopantes nas manganitas h-RMnO₃ foram publicados. Várias dessas investigações estudaram a estrutura cristalina, propriedades magnéticas, efeitos de acoplamento *spin*-rede e as propriedades ferroelétricas.

A estrutura cristalina, propriedades magnéticas e efeitos de dopagem em RMnO₃ (R = Y, Lu e Sc) foram investigadas pelas técnicas de raios X e difração de nêutrons [9]. Observou-se que a polarização elétrica origina-se devido o *tilting* da bipirâmide MnO₅ e do *buckling* dos íons R planares. Nesta investigação experimental sugeriu-se que as propriedades magnéticas são causadas por frustrações geométricas dos spins em uma rede triangular de íons de Mn. Várias propriedades como a temperatura de Néel, o momento magnético, os parâmetros de rede e o *tilting* da bipirâmide MnO₅ foram investigadas, tanto em função da temperatura como em função do raio iônico do íon R. Essas propriedades diminuem consideravelmente à medida que o raio iônico do átomo R aumenta, exceto os parâmetros de rede que tendem a aumentar. A dopagem com Zr no sítio do íon R modifica drasticamente o momento magnético e a distorção ferroelétrica. A forte correlação entre o magnetismo e as estruturas cristalinas nesses materiais tem demonstrado serem dependentes do íon R.

A dopagem com Fe³⁺ na família RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb e Lu) no sítio do Mn foi sintetizada com sucesso [24]. As propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas foram estudadas e a observação experimental mostrou que a temperatura de transição antiferromagnética, o volume da célula unitária e os parâmetros de rede *a* e *c* decrescem com a diminuição do raio iônico do íon R³⁺ para os sistemas sem dopagem. Constatou-se que a temperatura de transição T_N pode ser efetivamente elevada pela dopagem do Fe no sítio do Mn e uma relação linear com a concentração de átomos de Fe foi encontrada. O aumento da T_N foi mais significativo quando o íon R³⁺ é menor.

As propriedades magnéticas e dielétricas foram estudadas no LuMnO₃ dopado com Fe no sítio do Mn³⁺ [25]. Após a inserção do dopante verificou-se anomalias nas constantes dielétricas e no calor específico do material. O efeito de concentração do dopante também foi investigado. Por exemplo, o aumento da concentração de Fe no sítio do Mn causou um

aumento na temperatura de Néel. Por conta desse fato, foi sugerido que esse aumento na T_N tem origem estrutural. As anomalias detectadas nas constantes dielétricas e no calor específico indicam uma forte correlação entre o ordenamento magnético e a polarização elétrica.

O YMnO_3 foi estudado com a inserção dos íons Al, Ru e Zn no sítio do Mn [26]. As propriedades magnéticas do sistema puro foram avaliadas e foi encontrado que o estado fundamental magnético do YMnO_3 tem uma ordem magnética mista cuja representação irreduzível é a $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$. Com a dopagem, houve uma modificação nas distâncias Mn – Mn. Essa modificação acarretou a redução no momento magnético e na T_N do material. O acoplamento *spin*-rede via distância Mn – Mn é essencial para a compreensão do estado fundamental magnético, estrutural e termodinâmico do YMnO_3 .

A dependência do acoplamento *spin*-rede com a dopagem de Lu^{3+} em YMnO_3 no sítio do Y foi estudada [27]. Notou-se que, com o aumento da concentração de Lu^{3+} , a temperatura de Néel aumenta continuamente à medida que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária são reduzidos. A diferença de energia entre as representações magnéticas Γ_3 e Γ_4 é muito pequena e uma pequena perturbação provocada pela dopagem pode ser crítica para a preferência de uma representação magnética ou de outra.

2.2.3 Efeitos de pressão química e hidrostática nas manganitas h- RMnO_3

A família h- RMnO_3 possui várias propriedades estruturais, elétricas e magnéticas importantes que podem variar por pressão química, isto é, essas propriedades podem variar devido à mudança no tamanho do raio iônico do íon R^{3+} . A pressão química é interessante de se estudar, uma vez que uma simples substituição de um íon por outro na estrutura cristalina pode causar grandes alterações em propriedades como, por exemplo, as distâncias interatômicas e os parâmetros de rede, entre outras. Submeter um sistema a uma pressão hidrostática (pressão externa) é outra forma de estudar o comportamento dos materiais, principalmente no estudo de propriedade de *bulk* do material. Dependendo do material estudado isso pode, dependendo do sistema, levar uma transição de fase. Com algumas técnicas especiais de síntese é possível produzir perovskitas metaestáveis ortorrômbricas o- RMnO_3 com raio iônico do íon R^{3+} pequeno, devido à diferença de energia entre essas duas fases (hexagonal e ortorrômbrica) serem próximas. A seguir, serão discutidos alguns dos

principais trabalhos que mostram a influência da pressão química e hidrostática nessas manganitas.

Propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de várias manganitas hexagonais foram estudadas sob os efeitos de pressão química e hidrostática através de cálculos de primeiros princípios [28]. Os resultados mostraram que várias propriedades físicas dessa família de materiais, como parâmetros de rede, entalpia, configuração magnéticas e polarização elétrica são significativamente influenciadas sob os efeitos da pressão hidrostática. A pressão química causa uma diminuição nos parâmetros de rede e um aumento na polarização elétrica à medida que o raio iônico do átomo R cresce. A pressão hidrostática contribui para o aumento da polarização elétrica. No caso do LuMnO_3 , por exemplo, o aumento da polarização elétrica está em torno de 14,7 % quando a pressão varia entre 0 e 40 GPa. Esses efeitos, porém, não foram estudados em outros membros da família de manganitas.

Uma análise comparativa entre as propriedades eletrônicas e ferroelétricas nas fases hexagonais e ortorrômbicas das manganitas RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm e Lu}$) foram estudadas [29]. Além disso, neste último trabalho, investiga-se a influência da rede, da ordem magnética e a mudança da pressão química na ferroeletricidade desses sistemas. Verificou-se que a diferença entre a energia total de formação das fases hexagonais e ortorrômbicas aumenta com a diminuição do raio iônico, mostrando a dificuldade de conversão entre as fases. A polarização elétrica da família hexagonal aumenta à medida que o raio iônico do átomo R decresce, enquanto que a polarização da fase ortorrômbica permanece praticamente inalterada. No caso dos membros da família hexagonal, a explicação para tal comportamento se baseia nas variações dos comprimentos das ligações $R - \text{Oapical} - R$.

Os efeitos de pressão hidrostática nas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas foram estudados nas manganitas RMnO_3 ($R = \text{Y, Ho, Lu}$) [30]. A estabilidade estrutural dessas manganitas sob pressão hidrostática foi examinada e os resultados mostraram que a compressão ocorre mais facilmente ao longo do plano ab do que ao longo do eixo c . Sob influência da pressão hidrostática os átomos de oxigênio tem uma amplitude de oscilação significativa no plano ab . A fase hexagonal começa a ser convertida para uma fase metaestável ortorrômbica a partir de uma pressão crítica, sendo estáveis apenas até a pressão de aproximadamente 20 GPa em temperatura ambiente. Ao contrário da pressão química, verificaram que a polarização espontânea não é afetada pela pressão hidrostática até um valor de 11 GPa.

A série de manganitas hexagonais RMnO_3 (Ho – Lu, Sc, Y) foi sintetizada e convertida para a fase ortorrômbica através de um tratamento de alta pressão (HP) [31]. O mesmo tratamento se mostrou inviável na conversão de h-InMnO_3 e h-ScMnO_3 para perovskitas ortorrômbicas. A evolução estrutural nas fases hexagonais e ortorrômbicas e a influência do raio iônico nesses materiais foram analisadas. Os parâmetros de rede crescem linearmente com o aumento do raio iônico. Por outro lado, o *buckling* dos átomos R planares nas manganitas hexagonais decresce com o raio iônico. A densidade da célula unitária cresce após a mudança de fase hexagonal para ortorrômbica, porém a densidade de ambas as fases diminui em função do raio iônico do átomo R.

A família RMnO_3 (R= Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) nas fases hexagonal e ortorrômbica foram investigadas e suas estruturas cristalinas foram caracterizadas com medidas de condutividade térmica e susceptibilidade magnética [6]. Nesta investigação, uma mudança sistemática da condutividade térmica abaixo da temperatura de transição magnética foi detectada. Observou-se que a condutividade abaixo de T_N diminui com o raio iônico para as manganitas hexagonais. Além disso, foi produzido um diagrama de fase da temperatura de transição para as fases hexagonal e ortorrômbica em função do raio iônico do íon R^{3+} .

2.2.4 Estudos baseados em simulação atomística nas manganitas h-RMnO_3

Poucos estudos usam a simulação atomística clássica com potenciais interatômicos, para estudar as estruturas cristalinas e os defeitos nas manganitas hexagonais RMnO_3 . As manganitas YMnO_3 e HoMnO_3 foram estudadas usando simulação atomística clássica em importantes trabalhos [32 – 35].

No primeiro trabalho os potenciais interatômicos foram desenvolvidos para reproduzir a estrutura cristalina do YMnO_3 [32]. Foi investigada a dopagem de íons mo-, di-, tri- e tetravalentes no sítio do Y (Y1 e Y2). A análise da energia de solução em cada sítio revelou que os íons dopantes Zr^{4+} , Sn^{4+} , Na^+ e Ca^{2+} tem preferência pelo sítio do Y2, enquanto Ce^{4+} e Th^{4+} podem ser incorporados em ambos os sítios (Y1 e Y2). As mudanças estruturais e a polarização elétrica local causada pela inserção dos dopantes mostraram que a incorporação de todos os dopantes no sítio do Y2 apresenta uma redução do *tilting* da bipirâmide MnO_5 , enquanto que a incorporação no sítio do Y1 provoca um aumento do *tilting*, exceto para os dopantes Na^+ e Ca^{2+} .

No segundo trabalho a substituição dos dopantes é realizada no sítio do Mn na manganita YMnO_3 [33]. Os resultados mostraram que os dopantes tetravalentes são energeticamente mais favoráveis a serem incorporados pela rede. Dois mecanismos de compensação de carga para os dopantes divalentes foram simulados, sendo que o mecanismo de compensação por buraco mostrou ser o mais favorável. As mudanças estruturais e a polarização elétrica local também foram estudadas. Obteve-se que o *tilting* e o *buckling* são reduzidos para todos os dopantes investigado e que essa redução depende do raio iônico do dopante.

Em um trabalho mais recente, um novo potencial foi desenvolvido para modelar a estrutura cristalina hexagonal e ortorrômbica do YMnO_3 [34]. O modelo de recobrimento angular (*Angular Overlap Model* – AOM) foi usado para levar em consideração os efeitos do campo ligante. Esse modelo tem um papel importante para descrever mais adequadamente os sistemas em que o efeito *Jahn-Teller* esteja presente, como no caso das manganitas ortorrômbicas. Vários tipos de defeitos foram estudados nesse composto tanto na fase ortorrômbica quanto na fase hexagonal. Os resultados foram comparados com as previsões anteriores em que o potencial não levou em conta o AOM.

A simulação atomística do composto HoMnO_3 [35] foi realizada em sítios de Ho e Mn. As propriedades estruturais desse composto foram reproduzidas com sucesso e um estudo de defeitos foi realizado. O defeito intrínseco mais provável obtido foi o defeito *Frenkel* dos oxigênios planares. O mecanismo de compensação de carga mais provável predito foi via formação de defeito eletrônico. De forma similar ao caso do YMnO_3 o sítio energeticamente mais favorável é o sítio do Mn. Os efeitos da dopagem na distorção local estão correlacionados ao tamanho e aos estados de valência do dopante.

2.2.5 A fase paraelétrica nas manganitas h- RMnO_3

Alguns trabalhos estudam a mudança de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Nestes trabalhos, algumas controvérsias relacionadas à existência ou não de fases intermediárias, os diferentes valores de temperaturas de transição para a família de manganitas, entre outros fatos são relatadas. A seguir serão discutidos alguns desses trabalhos que abordam essas particularidades da fase paraelétrica.

A estrutura hexagonal do composto InMnO_3 foi sintetizada com sucesso [36]. Verificou-se que mesmo o raio iônico do íon de In^{3+} sendo muito pequeno e contrariando as expectativas teóricas relacionadas ao fator de tolerância, esse composto se cristaliza em uma não usual estrutura hexagonal com o átomo de Mn formando uma bipirâmide trigonal com seus oxigênios vizinhos. A estrutura é muito similar ao do composto AlO_3 diferenciando-se apenas pelo número de coordenação do íon de In^{3+} , que nesse caso, tem dois oxigênios adicionais em relação a estrutura do AlO_3 . A estrutura do InMnO_3 com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ foi determinada.

Um estudo abordando a fase paraelétrica a altas temperaturas das manganitas hexagonais foi realizado [10]. As mudanças estruturais que levam a distorções ferroelétricas nas manganitas hexagonais são estudadas através de representações irredutíveis nas distorções de simetria. Esses cálculos podem explicar a necessidade da existência de duas diferentes temperaturas de transição: a transição ferroelétrica e a transição estrutural. Além disso, eles realizaram previsões teóricas acerca de como estão relacionados os eixos do cristal após a transição da fase a baixas temperaturas (fase FE) para altas temperaturas (fase PE). Isso pode ser usado para estimar os parâmetros de rede da fase a altas temperaturas quando se conhece informações estruturais da fase a baixas temperaturas.

Uma evidência experimental usando *differential thermal analysis* (DTA) para uma fase intermediária entre a temperatura de transição ferroelétricas e a fase centrossimétrica no composto YMnO_3 foi estudada [37]. Verificou-se nesses experimentos que há duas transições de fase, uma próxima a $T = 1100 \text{ K}$ e outra próxima de $T = 1350 \text{ K}$. Detectou-se uma fase intermediária entre essas duas temperaturas de transição. A natureza dessa fase intermediária não foi bem esclarecida e ainda precisa ser investigada. Além disso, as coordenadas atômicas da fase paraelétrica a altas temperaturas com o grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ foram determinadas.

Uma investigação experimental sobre a transição de fase paraelétrica-ferroelétrica a altas temperaturas do YMnO_3 foi realizada [38]. Nesse estudo, foi analisado comportamento estrutural entre a temperatura ambiente e 1403 K . Estudou-se a natureza da transição paraelétrica-ferroelétrica e a possibilidade de uma transição estrutural secundária. Foi observada uma transição a 1258 K e uma mudança do grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ centrossimétrico para um grupo espacial polar $\text{P6}_3\text{cm}$. Os resultados sugerem que não há uma fase intermediária entre $\text{P6}_3/\text{mmc}$ e $\text{P6}_3\text{cm}$. Entretanto, foram encontradas evidências de uma transição de fase isosimétrica que envolve um decréscimo na polarização elétrica foi.

A evolução estrutural a altas temperaturas do YMnO_3 ($1000 < T < 1400$ K) e YbMnO_3 ($1000 < T < 1350$ K) foi estudada usando difração de nêutrons [39]. No caso do YMnO_3 os resultados mostram que o sistema sofre uma transição para uma fase centrossimétrica $P63/mmc$ acima de 1200 K enquanto que para o YbMnO_3 não foi detectada mudança de fase nesse composto que permanece ferroelétrico até 1350 K. Não foi encontrada evidências de fase intermediária entre a fase ferroelétrica a baixas temperaturas e a fase não polar a altas temperaturas. Atribuiu-se ao comportamento diferente entre esses dois materiais estudados à diferença de tamanho dos íons R^{3+} .

Pelo levantamento bibliográfico realizado aqui se nota que esse estudo dessas manganitas é um tema importante. Muitas dúvidas ainda permanecem sem solução e vários estudos ainda são necessários para compreender as complexas propriedades dessa família de materiais. Alguns dos temas abordados aqui serão melhor esclarecidos com auxílio deste trabalho usando a metodologia atomística clássica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os principais fundamentos teóricos e práticos necessários para a compreensão da simulação atomística clássica utilizada nesta tese. Destaca-se aqui a metodologia adotada na obtenção dos potenciais interatômicos. Além disso, descreve-se o processo de minimização da energia da rede, o tratamento da polarizabilidade iônica e o método empregado para o estudo de defeitos.

3.1 Modelagem computacional

A simulação computacional tem passado por grandes mudanças e tem se estabelecido como uma poderosa ferramenta usada para estudar vários sistemas, desde estruturas mais simples para fins didáticos a sistemas grandes e complexos. Várias motivações para o uso dessa ferramenta têm sido levantadas. Uma delas é o fato de que em determinados problemas o tratamento analítico necessita recorrer a algum tipo de aproximação devido à complexidade do sistema. O uso de métodos computacionais auxilia na solução de problemas complexos fornecendo informações fundamentais para a compreensão dos fenômenos. Outro fato que contribui bastante para a popularização dos métodos computacionais é que esses métodos permitem uma concepção eficaz além da comparação entre os modelos teóricos e os dados experimentais, fornecendo outra maneira alternativa de avaliar esses modelos, preenchendo lacunas existentes entre a teoria e o experimento.

Algumas propriedades são impossíveis ou difíceis de serem medidas através de experimentos. Porém, em muitos casos o uso da simulação computacional permite determinar essas propriedades ou pelo menos obter seus comportamentos. Atualmente, a simulação tem obtido grandes avanços, que vão além de simplesmente auxiliar na compreensão dos fenômenos e tem se tornado uma ferramenta de predição bastante confiável de sistemas complexos com a obtenção de propriedades até então desconhecidas.

Vários tipos de simulação estão disponíveis em pacotes computacionais. Estes pacotes são desenvolvidos por grandes grupos de pesquisa e são utilizados em diversas áreas. Antes de iniciar um estudo é de grande importância conhecer o tipo de sistema ou composto que se deseja investigar e quais são os tipos de interações predominantes estão presentes entre os diferentes elementos constituintes desse sistema, para que se possa escolher o tipo de simulação mais adequado. Conhecer as vantagens, desvantagens e os limites do método a ser utilizado são fundamentais para um bom desenvolvimento do estudo.

Métodos que se destacam e são bastante utilizados no estudo de física de materiais são aqueles cujas simulações utilizam dos princípios da mecânica quântica e se propõem resolver a equação de Schrödinger, como por exemplo, os métodos de Hartree-Fock, pós-Hartree-Fock e da teoria do funcional da densidade - DFT. Nos sistemas em que se deseja conhecer a estrutura eletrônica esses devem ser os métodos empregados. Outro tipo de simulação bastante popular são aquelas a nível clássico que usam a física newtoniana como fundamento de seus cálculos. Por exemplo, métodos de Monte Carlo e dinâmica molecular que estão geralmente interessados em aspectos mais fundamentais como resolver equações de movimento, explorar espaço de fase e calcular propriedades termodinâmicas [40]. Nessa abordagem clássica devido à natureza mais fundamental das equações, grandes quantidades de átomos ou íons podem ser estudadas. Apesar do tratamento clássico, através desse tipo de simulação é possível acessar informações importantes e analisar esses sistemas, que são quânticos em sua essência, com grande precisão.

Com o avanço da tecnologia, o desenvolvimento dos componentes e *hardware* houve um aumento significativo no poder de processamento de informações. A capacidade de realização de cálculos complexos com altas velocidades aumentou bastante nas últimas décadas. Ainda assim, tratar sistemas físicos em que a quantidade de elementos e variáveis é muito grande levando em consideração aspectos de mecânica quântica, ainda continua com um alto custo computacional. Nesse sentido, pode-se citar o estudo de defeitos usando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. A simulação atomística clássica realizada neste trabalho possui um lugar de destaque, pois já está bem estabelecida na literatura [41] e pode tratar grandes sistemas e com a vantagem do ter um baixo custo computacional se comparada com os demais métodos citados anteriormente.

A simulação atomística clássica, como o próprio nome sugere, é um tipo de simulação que está interessada em tratar o átomo como um todo e por isso as subdivisões do átomo não são alvo de interesse. Usa-se o termo estático quando se leva em consideração apenas a energia potencial cuja estrutura pode ser relaxada. No entanto, quando se estuda o sistema levando em consideração o movimento dos átomos permitindo analisar a sua evolução espacial e temporal costuma-se usar o termo dinâmico. Este trabalho concentra-se em estudar apenas a simulação atomística clássica e estática.

3.2 Potenciais interatômicos

A obtenção dos potenciais interatômicos é o ponto de partida para o uso da simulação atomística na descrição das propriedades dos materiais. A busca por conjuntos de potenciais interatômicos que descrevam de maneira satisfatória as propriedades dos materiais é um campo de estudo em constante crescimento. O estudo desses potenciais deve ser tratado com a devida cautela, procurando conhecer bem todas as interações entre os íons que estão presentes no material em estudo e que são de fundamental importância na modelagem e descrição do material.

A simulação atomística é usada com bastante aceitação para descrever as propriedades de materiais iônicos baseada no modelo de *Born* [42]. Neste modelo, assume-se que as interações entre os átomos do cristal em uma rede idealizada perfeita interagem principalmente por meio de dois tipos de forças: as forças de longo alcance e forças de curto alcance. Essas forças que agem entre os íons é uma função que depende da distância que separa esses íons. Deste modo, a energia total da rede é uma propriedade importante e pode ser calculada pela expressão:

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi(r_{ij}) + \dots \text{ com } i \neq j \quad (3.1)$$

onde q_i é a carga do íon i , q_j é a carga do íon j e r_{ij} é a distância entre os íons i e j . ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo. O primeiro termo representa a interação de longo alcance bastante conhecida, também chamada de interação de Coulomb. O segundo termo representa as interações de curto alcance entre os íons.

O potencial de Coulomb mostrado pelo primeiro termo na equação (3.1) age sobre toda a estrutura e é o termo que contribui com a maior parte na energia da rede. O processo de convergência da soma de todas as interações sobre todo o espaço tridimensional é extremamente lento, uma vez que, as interações entre os íons decaem com o inverso da distância de separação entre eles (r_{ij}^{-1}) e o número de interações entre as cargas aumenta à medida que são considerados os íons que estão mais distantes. Devido a esse problema, necessita-se de uma técnica especial para solucionar esse processo de convergência. Assim, um método de transformação matemática chamado de método de Ewald [43] foi desenvolvido para melhorar efetivamente a velocidade de convergência.

Várias funções analíticas para o potencial de curto alcance $\Phi(r_{ij})$ estão disponíveis. Estes potenciais devem ser escolhidos de tal modo que representem as particularidades de cada sistema. Considera-se aqui que as interações iônicas entre os constituintes ocorrem sempre aos pares (interações de dois corpos). Porém, é comum, dependendo da natureza dos compostos em estudo ou especificidade de cada sistema, haver a necessidade de acrescentar interações apropriadas a esta equação, como, por exemplo, interações de três ou mais corpos. Na simulação atomística clássica o potencial de curto alcance $\Phi(r_{ij})$ mostrado no segundo termo da equação (3.1) é a chave para compreender e analisar as interações em materiais iônicos e moleculares. Em materiais iônicos, o potencial repulsivo de curto alcance é descrito por uma função exponencial que decai rapidamente com a distância, um potencial que já está bem estabelecido na literatura é o potencial de *Born-Mayer* [42]:

$$\Phi(r_{ij}) = Ae^{\frac{-r_{ij}}{\rho}} \quad (3.2)$$

onde A e ρ são parâmetros ajustáveis do potencial, A está relacionado com a intensidade da interação e ρ com o alcance dessa interação. Esse potencial é naturalmente uma contribuição das interações repulsivas que surgem quando as distâncias entre os átomos se tornam suficientemente pequenas.

Além das forças repulsivas anteriormente citadas, existe uma força atrativa que é gerada devido às flutuações em momentos de dipolos induzidos em íons que interagem a uma distância muito próxima com seu vizinho. Essa é uma força de interação fraca chamada de forças de *van der Waals*, também conhecida como interação de dispersão ou forças de *London*. Estas forças são observadas principalmente em gases inertes, moléculas orgânicas e também está presente em materiais iônicos de forma menos frequente. No caso de dois átomos (ou moléculas) idênticos o potencial pode ser expresso por $-Cr_{ij}^{-6}$ [44], onde C é um parâmetro ajustável de dispersão. O potencial de *van der Waals* está relacionado com a polarizabilidade dos íons e, geralmente, não atuam nas interações cátion-cátion sendo comum encontrar na literatura o parâmetro C nulo para essas interações.

O potencial mais usado para descrever as interações em materiais iônicos é o potencial de *Buckingham* [45]. Esse potencial é constituído pela combinação de um termo repulsivo expresso pelo potencial de *Born-Mayer* mostrado na equação 3.2 adicionado com a interação atrativa de *van der Waals* discutida no parágrafo anterior, resultando na expressão abaixo:

$$\Phi(r_{ij}) = Ae^{\frac{-r_{ij}}{\rho}} - Cr_{ij}^{-6} \quad (3.3)$$

Valores devem ser definidos para as distâncias de corte (r_c) em cada par de interações. Isso se faz necessário para limitar a atuação dos potenciais até um valor limite ($r_{ij} < r_c$), a partir do qual as interações possam ser desprezadas, evitando assim custo computacional desnecessário. Os parâmetros dos potenciais A , ρ e C podem ser obtidos através da utilização de vários métodos. Entre eles, pode ser realizado um ajuste empírico variando sistematicamente esses parâmetros até que as propriedades desejadas se aproximem dos resultados experimentais.

A transferibilidade dos potenciais se refere à capacidade do modelo fazer previsões sobre estruturas e propriedades fora da região a qual foi usada para a obtenção dos parâmetros dos potenciais, uma vez que esses parâmetros foram determinados em condições específicas em uma determinada fase ou estrutura particular. Por exemplo, determinar os potenciais interatômicos em uma determinada fase cristalina do material e esses potenciais serem capazes de prever propriedades em outra fase. A transferibilidade dos potenciais é uma característica importante e algo difícil de alcançar, porém é bastante desejável que os potenciais sejam transferíveis em qualquer estudo atomístico clássico.

Vários outros potenciais são usados para descrever as propriedades dos materiais inclusive cristais moleculares, gases nobres, líquidos e materiais amorfos. Entre tantas opções de potenciais já desenvolvidos destaca-se aqui o potencial de *Lennard-Jones* [46]. Esse potencial é composto por um termo atrativo de *van der Waals* adicionado de um termo repulsivo que possui uma forte dependência com o inverso da distância maior que o termo atrativo. A forma mais comum para o potencial de *Lennard-Jones* é mostrada na equação abaixo:

$$\Phi(r_{ij}) = Br_{ij}^{-12} - Cr_{ij}^{-6} \quad (3.4)$$

onde B e C são ser obtidos através de ajustes empíricos.

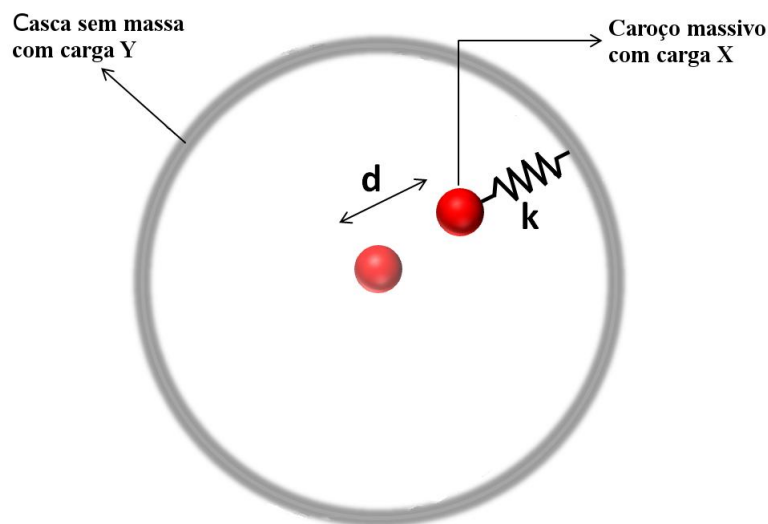
3.3 Polarizabilidade iônica

Na simulação atomística clássica, em geral, os potenciais interatômicos estudados na seção anterior devem ser combinados com modelos iônicos que descrevam os efeitos da

polarizabilidade iônica. Modelos de íons rígidos são adotados apenas para sistemas em que os íons possuem baixa polarizabilidade, cujo íon é tratado como uma esfera rígida, uma vez que não são capazes de descrever de forma realística as distorções que surgem em resposta à presença de um campo elétrico.

Para sistemas em que os íons são facilmente polarizáveis e há uma distorção da nuvem eletrônica de forma considerável, alternativas devem ser adotadas que levem essa contribuição em consideração. Um modelo bastante simples e muito difundido na literatura conhecido como *Shell model* [47] é usado para descrever a polarizabilidade dos íons. Nesse modelo, toda a massa do íon fica concentrada em uma região chamada de caroço (*core*), que possui uma carga X cuja interpretação física é de que esse caroço representa o núcleo e os elétrons mais internos. O caroço está acoplado através de uma constante de força k com outra região sem massa, chamada de casca (*shell*). A casca representa a nuvem eletrônica dos estados de valência e possui uma carga Y . O acoplamento ocorre de tal maneira que a carga total do íon é dada pela soma das cargas do caroço e da casca. A figura 2 mostra uma representação esquemática do *Shell model* para a inclusão da polarizabilidade iônica sob a ação de uma força harmônica com constante de mola k deslocando o caroço em relação à casca a uma distância d .

Figura 2 – Representação esquemática do *Shell model* sob a ação de uma força harmônica com constante de mola k .



A formação de um dipolo criado pelo deslocamento da carga e a energia da interação harmônica no íon pode ser modelada. A carga da casca Y e a constante de força k são

parâmetros a serem ajustados no modelo. A polarizabilidade do íon livre (α) pode ser obtida pela relação:

$$\alpha = \frac{\gamma^2}{k} \quad (3.5)$$

Nesse modelo, a priori, além da interação casca-carço mostrada na figura 2 é possível também modelar outras interações como, por exemplo, interações do tipo carço-carço e casca-casca. Muitas dessas interações entre íons vizinhos são blindadas pelo núcleo. Os parâmetros dos potenciais de curto alcance discutidos anteriormente acrescidos dos parâmetros do *Shell model* aumentam a complexidade da simulação, porém, em geral, a introdução desses parâmetros possibilita modelar materiais cada vez mais complexos e em muitos casos apresentam resultados em melhor concordância com o observado na natureza do que em modelos com íons rígidos.

3.4 Minimização da energia

O processo de minimização da energia é uma etapa fundamental para a obtenção de todas as propriedades aqui estudadas. Usando um determinado conjunto de potenciais interatômicos já descritos aqui anteriormente, a otimização da rede deve ser realizada para que se possa obter uma estrutura (com posições dos íons e parâmetros de rede) em situação de equilíbrio estável. Com isso, busca-se nesse processo identificar qual é a configuração do sistema cuja energia total da rede atinge um valor mínimo, ou seja, obter a configuração da rede cujas forças de interação resultante tendem a ser nulas.

Apesar da minimização da energia ser conceitualmente simples, na prática ela pode se tornar um grande problema em várias situações como, por exemplo, para sistemas em que um número muito grande de interações entre os íons precise ser levado em consideração. Além disso, há também a possibilidade de que em algumas situações os cálculos convergirem para mínimos locais. Essa é uma situação totalmente indesejada, uma vez que neste tipo de cálculo se almeja encontrar um mínimo global. Uma boa estratégia muito utilizada para contornar essa situação é estimar uma configuração inicial partindo de dados já conhecidos, em geral, proveniente de dados experimentais. Porém, isso não é uma garantia de que se esteja diante de um mínimo global.

Algumas condições são geralmente impostas no procedimento de minimização cujas interações entre os íons que levam ao estado de equilíbrio podem ser obtidas considerando volume constante ou pressão constante. No caso de manter o volume constante, o procedimento consiste em manter os parâmetros de rede fixos e variar apenas as variáveis internas (por exemplo, as posições dos íons do sistema) durante o processo de minimização. Já no processo de minimização à pressão constante a relaxação é realizada tanto nos parâmetros de rede como nas posições dos íons.

A minimização da energia envolve a primeira e a segunda derivada, uma vez que com a primeira derivada encontram-se os pontos críticos e na condição de que o sistema esteja em equilíbrio é necessário que essa derivada seja nula. A segunda derivada irá fornecer se esse ponto representa um ponto de máximo ou de mínimo. A energia interna de sistemas sólidos depende das posições de todos seus constituintes. É razoável imaginar que devido à variação dessas posições dos íons a energia pode ser expandida até uma segunda ordem em série de Taylor representada pela expressão:

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U(x)}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} (\delta x)^2 \quad (3.6)$$

Através de uma breve análise da equação 3.6 impondo condições, a fim de encontrar um valor mínimo, chega-se seguinte expressão:

$$\delta x = -2 \frac{\left(\frac{\partial U(x)}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \right)} \quad (3.7)$$

Para dimensões maiores, pode-se expressar o vetor deslocamento Δx escrevendo as primeiras derivadas por um vetor gradiente, $g = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ e as segundas derivadas por uma matriz Hessiana, $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$ definida pela expressão:

$$\Delta x = -H^{-1}g \quad (3.8)$$

onde H^{-1} é a inversa da matriz Hessiana.

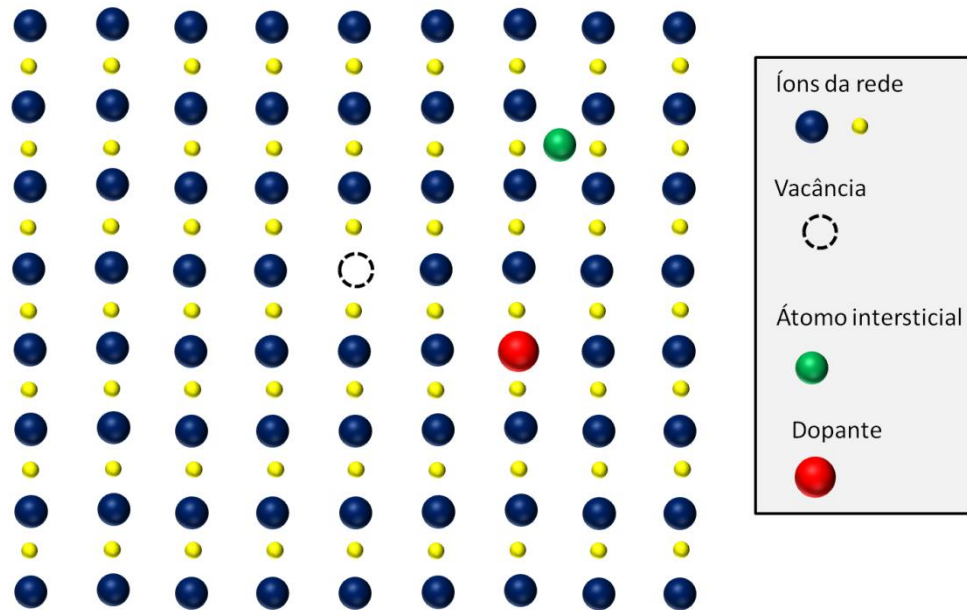
Diante disso, o processo de minimização da energia passa depender muito da eficácia do algoritmo a ser empregado. Vários métodos computacionais para encontrar a energia mínima foram desenvolvidos, entre esses, se destaca o método de *Newton-Raphson*. A equação 3.8 pode ser calculada de maneira iterativa. Porém, dependendo do caso o procedimento pode ser caro do ponto de vista computacional. É conveniente atualizar a matriz Hessiana inversa a partir de alguns ciclos de maneira autoconsistente com esquemas mais eficientes como, por exemplo, o *Davidon-Fletcher-Powell* (DFP) [48] e o *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) [49]. Esses são métodos bastante robustos e muito utilizados para este tipo de procedimento.

3.5 Defeitos

A idealização de rede perfeita é muito importante para a compreensão de como os materiais são constituídos ou como estão organizadas as suas estruturas cristalinas. A realidade prática dessa idealização da natureza através de redes perfeitas em muitas ocasiões é totalmente distinta, visto que os defeitos ou impurezas estão sempre presentes sendo originados durante a formação do material por algum fenômeno físico, sendo por meio de um processo de aquecimento, difusão dos íons pela rede ou outro processo. Os defeitos são importantes, pois dão características especiais aos materiais em que o aumento ou a diminuição da concentração de impurezas em determinados materiais, por exemplo, são responsáveis em provocar alteração nas propriedades estruturais e ópticas desses materiais.

Os tipos de defeitos mais comuns são aqueles causados a partir dos próprios íons da rede chamados de defeitos intrínsecos, como vacâncias e interstícios ou por íons que não fazem originalmente parte da matriz do material, chamado de defeitos extrínsecos. A vacância é um defeito que ocorre devido à ausência de um determinado íon da rede, a priori, esse vazio deveria teoricamente estar ocupado por íons da rede se o cristal fosse perfeito. O defeito intersticial ocorre quando um íon ocupa uma posição irregular na rede onde supostamente não estaria ocupado por nenhum átomo se o cristal fosse perfeito. Um defeito substitucional ocorre quando um íon dopante que não pertence ao material passa a ocupar a posição de íon da rede perfeita. As várias possíveis combinações desses defeitos pontuais leva a formação de defeitos mais complexos. A figura 3 ilustra os principais tipos de defeitos pontuais em uma rede cristalina em duas dimensões.

Figura 3 – Ilustração dos principais tipos de defeitos pontuais em uma rede cristalina bidimensional.



A existência desses defeitos em materiais sólidos originados de maneira natural ou ainda artificial está diretamente relacionada com várias propriedades ou fenômenos da natureza. Compreender esses fenômenos se tornou essencial para o desenvolvimento de várias áreas. Desse modo, necessita-se aprimorar cada vez mais o estudo dos métodos de cálculos de defeitos, usando a simulação atomística clássica como uma ferramenta fundamental na compreensão desses fenômenos e possibilitando o avanço em diversas aplicações e no desenvolvimento de novas tecnologias.

3.5.1 Métodos de cálculos de defeitos

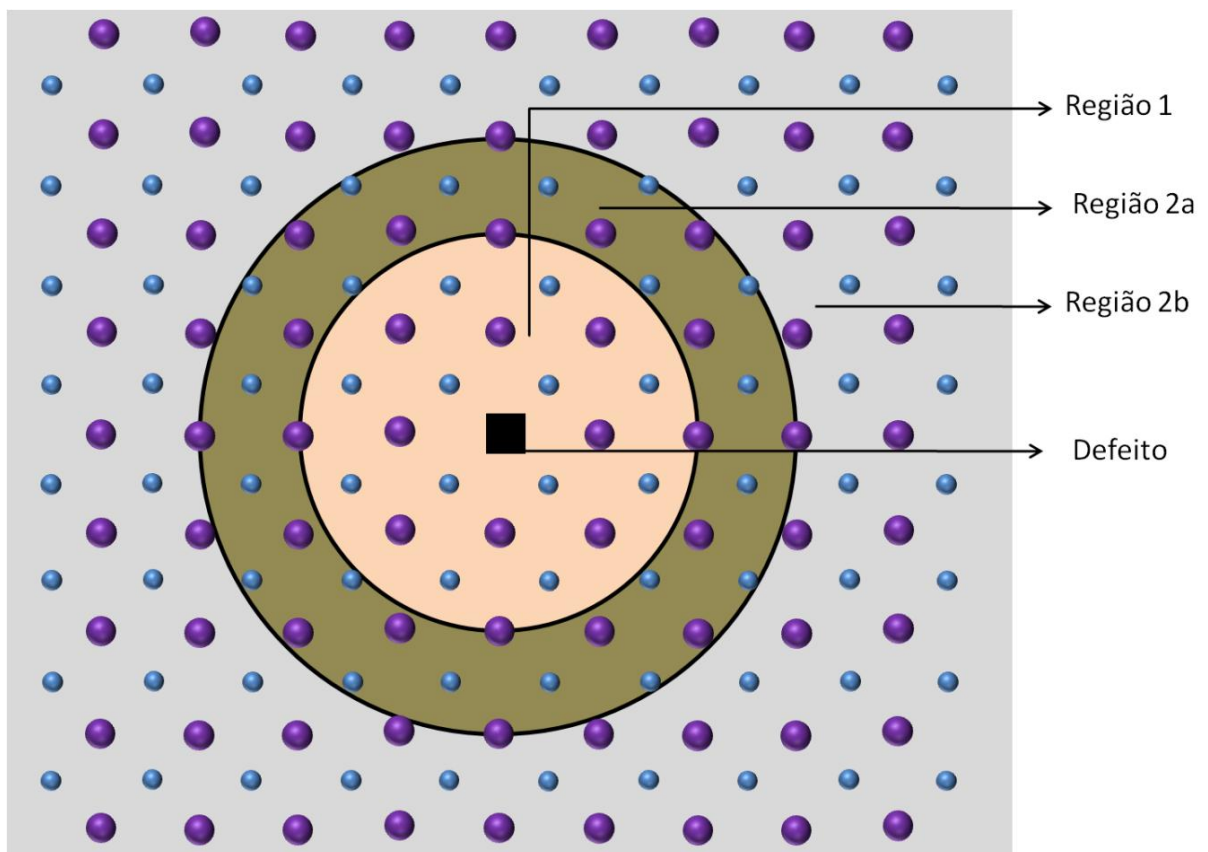
Alguns métodos de cálculos são usados na simulação atomística para estudar os defeitos nas redes cristalinas. Entre eles, se destacam o método da supercélula [50] e o método de duas regiões também conhecido por método de *Mott-Littleton* [51].

O método da supercélula consiste em criar um defeito que está localizado dentro de uma rede que é repetida periodicamente no espaço, simulando assim um sólido infinito com imperfeições. As interações entre o defeito criado e sua imagem (interação defeito - defeito) gerada na célula vizinha devido à repetição devem ser analisadas com cautela. Uma vez que a interação defeito - defeito pode ter contribuições relevantes, há a necessidade de se criar supercélulas cada vez maiores para que essa interação se torne desprezível [50]. A

minimização da energia da supercélula pode conter uma grande quantidade de átomos e ser bastante útil em diversas situações.

O método de *Mott-Littleton* [51] consiste em particionar a rede cristalina em duas regiões esféricas concêntricas centradas no defeito ou na distância média entre defeitos. Nessas regiões concêntricas ao defeito, dependendo da escolha do tamanho dos raios das esferas, uma grande quantidade de átomos pode ser considerada. Nesse caso, apesar do grande número de átomos os cálculos são relativamente rápidos, em parte por conta da simetria esférica do sistema. Uma vez centrado o defeito em certa posição da rede, os íons que ficam em uma região imediatamente próxima ao defeito experimentam uma maior perturbação que íons mais distantes. Essa região próxima ao defeito é chamada de região 1 e a região mais distante ao defeito é chamada de região 2, que é subdividida em região 2a e 2b. A região 2a é uma região de interface entre a região 1 e a região 2b, sendo que esta última se estende infinitamente em todo o cristal. A figura 4 exibe um esboço em duas dimensões das divisões da região 1 e região 2 (2a e 2b) para o cálculo de defeito no método de *Mott-Littleton*.

Figura 4 – Esboço em perspectiva bidimensional mostrando a divisão do espaço em região 1, região 2a e região 2b no método de *Mott-Littleton* [51].



Na região 1 a relaxação dos íons é feita através de um processo de minimização da energia de forma explícita, isto é, levando em consideração todas as interações calculadas de forma exata em resposta as perturbações provocadas pelo defeito. Devido às interações entre os íons da rede e o defeito, as suas posições originais são modificadas durante a relaxação. Tendo em vista esse fato, é necessário realizar testes de convergência para a escolha dos raios das esferas nas diferentes regiões, para que a energia do defeito seja minimizada de maneira eficiente e confiável. Uma escolha de raio da esfera muito grande pode levar ao aumento considerável do tempo computacional. Por outro lado, uma escolha de raio da esfera muito pequeno pode implicar em cálculos imprecisos.

Assume-se que a região 2 é formada por um cristal perfeito e que na condição de pequenas perturbações, a otimização dos íons da rede apresentam pequenos deslocamentos de suas posições originais, portanto, é razoável admitir que nessa região se possa aproximar a energia como uma resposta harmônica ou linear geradas devido a inserção do defeito na região 1. Com isso, pode-se escrever a expressão para a energia da região 2 em função dos deslocamentos dos íons nessa região por:

$$E_2(y) = \frac{1}{2} \vec{y}^t \cdot H \cdot \vec{y} \quad (3.9)$$

onde y são pequenos deslocamentos dos íons na região 2 e H é uma matriz Hessiana.

Com essa metodologia a energia total do sistema que contém o defeito pode ser expressa pela seguinte relação:

$$E_T = E_1(\vec{x}) + E_{2a}(\vec{x}, \vec{y}) + E_2(\vec{y}) \quad (3.10)$$

onde E_T é a energia total da rede, E_1 é a energia da região 1, E_{2a} é a energia da região de interface 2a e E_2 é a energia da região 2.

Se aplicarmos as condições de equilíbrio para os deslocamentos da região 2 (aproximadas para deslocamentos harmônicos) é possível obter uma expressão para a energia que depende apenas das regiões 1 e da região de interface 2a:

$$E_T = E_1(\vec{x}) + E_{2a}(\vec{x}, \vec{y}) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E_{2a}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial y} \right)_x \cdot \vec{y} \quad (3.11)$$

Após essas considerações, o cálculo da energia do defeito é obtido pela diferença entre a energia total da rede com os defeitos e a energia total da rede idealizada perfeita (sem defeito).

3.6 O código GULP

O *General Utility Lattice Program* - GULP [52] é um código bastante robusto em que é possível estudar uma variedade de sistemas e propriedades dos materiais em um único pacote computacional, por exemplo, materiais sólidos, moléculas e polímeros, propriedades de interfaces, superfícies, morfologia e de *bulk*.

O código GULP utiliza os fundamentos teóricos da simulação atomística clássica para realizar uma grande variedade de tarefas através da utilização de uma extensa listas de potenciais interatômicos que estão disponíveis para serem usados como, por exemplo, potencial de *Buckingham*, *Lennard-Jones*, *Morse*, harmônico, potencial de três e quatro corpos e vários outros. Cálculos de dinâmica molecular também podem ser realizados com o GULP. Além de todas essas ferramentas de cálculos de sistemas puros, o código realiza cálculos de defeitos usando o método de *Mott-Littleton* [51] que são uma das suas funcionalidades mais utilizadas e bem aceitas pela literatura.

O ajuste empírico dos potenciais pode ser realizado através da inserção de informações sobre estrutura cristalina, constantes elásticas, dielétricas, piezoelétricas, além da possibilidade de relaxação simultânea das posições durante o ajuste das propriedades. A minimização da energia da rede cristalina pode ser realizada considerando a pressão ou o volume constante. Os algoritmos *Newton-Raphson* e os esquema de atualização da matriz Hessiana como o *Davidon-Fletcher-Powell* (DFP) [48] e o *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) [49] também estão implementados.

Os dados de entrada para cálculos de sistemas puros necessitam de informações básicas como parâmetros de rede, posições interatômicas e grupo espacial. Já para os cálculos de defeitos, informações adicionais são necessárias como o tipo de defeito desejado e as posições desses defeitos na rede, sendo possível utilizar coordenadas fracionárias ou coordenadas cartesianas.

A análise e a manipulação estrutural de propriedades como distâncias interatômicas, ângulos, densidade e volume da célula e criação de supercélulas são ferramentas muito úteis que auxiliam bastante no desenvolvimento prático do trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados da simulação computacional atomística clássica obtidos na família de manganitas hexagonais RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) nas fases ferroelétrica e paraelétrica. Desenvolveu-se aqui um novo conjunto de potenciais interatômicos através de ajustes empíricos. Os parâmetros dos potenciais e do modelo de polarização iônica assim como as cargas dos íons e constantes de força para cada par de interações são apresentados. De posse desses potenciais interatômicos, calculam-se as propriedades estruturais e de distorção. A influência dos íons R^{3+} em várias propriedades da família de manganitas é investigada. Todos os compostos foram submetidos à pressão hidrostática de até 40 GPa, onde as principais propriedades físicas das h-RMnO_3 foram analisadas. Propriedades estruturais são previstas para fase paraelétrica baseadas em observações teóricas e experimentais usando os potenciais interatômicos desenvolvidos na fase ferroelétrica.

Foi realizado um estudo de defeitos através da inserção de íons trivalentes em um dos membros da família de manganitas (h-LuMnO_3). A dopagem com metais de transição ($\text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$ e Cr) e metais terras raras ($\text{La}, \text{Nb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ e Sc) no h-LuMnO_3 em três sítios cristalográficos diferentes ($\text{Lu1}, \text{Lu2}$ e Mn) é investigada em detalhes. Com isso, são obtidas as energias de solução dos defeitos, as distorções locais causadas pelos íons dopantes e o efeito da dopagem na distorção ferroelétrica.

4.1 Modelagem das manganitas h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) e os potenciais interatômicos na fase ferroelétrica

A fase ferroelétrica (FE) das manganitas h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ e Sc) apresenta um conjunto de características interessantes do ponto de vista teórico e experimental. Materiais multiferroicos são difíceis de serem estudados devido as suas características exóticas de acoplamento magnético e ferroelétrico. Essas manganitas mostram uma relação complexa entre suas propriedades estrutural, elétrica e magnética que podem variar em função do íon R^{3+} .

A modelagem computacional empregada neste trabalho, sempre que possível, é comparada com os resultados de outros tipos de simulações e também com resultados experimentais. A técnica de modelagem escolhida para esse propósito foi à simulação

atomística clássica já que possui várias vantagens em relação a outros tipos de modelagem computacional. Dentre essas vantagens, o fato de que com essa modelagem o custo computacional é bastante reduzido se comparado a cálculos com DFT (teoria do funcional da densidade) ou simulações de Monte Carlo, entre outras. Para realizar as simulações computacionais, usou-se o código GULP (*General Utility Lattice Program*) em todos os cálculos dessa tese.

O primeiro passo a ser realizado nesse estudo se concentra na busca de potenciais interatômicos. Esses potenciais são os pilares essenciais para a simulação de qualquer material usando a metodologia atomística clássica. Existem vários tipos de potenciais de curto alcance que estão disponíveis no código GULP. Com isso, devem-se escolher os potenciais mais apropriados, isto é, aqueles suficientemente precisos para modelar e descrever as propriedades de interesse dos sistemas em estudo. Em vista disso, buscou-se um potencial que descreva corretamente a estrutura cristalina e posteriormente realizar cálculos de defeitos nas manganitas hexagonais e suas propriedades fundamentais quando comparadas com o que se conhece da literatura.

O potencial de *Buckingham* foi o potencial escolhido para simular as interações de curto alcance, por ser aquele que melhor descreve as propriedades de vários sólidos cristalinos com propriedades similares aos sistemas estudados. Por exemplo, dois membros da família de manganitas hexagonais, o YMnO_3 e o HoMnO_3 , foram simulados por trabalhos da literatura [32 – 35] com esse tipo de potencial. Devido ao fato de existirem poucos estudos atomísticos, exceto para os dois materiais citados anteriormente, decidimos completar, expandir e aprofundar o conhecimento sobre os outros membros da família de manganitas que ainda não foram estudados (h-ErMnO_3 , h-TmMnO_3 , h-YbMnO_3 , h-LuMnO_3 , h-InMnO_3 e h-ScMnO_3) sob ponto de vista atomístico clássico. Dessa forma, completando a falta de dados e preenchendo várias lacunas na série de manganitas.

Além disso, os mesmos potenciais interatômicos também devem reproduzir de maneira satisfatória os óxidos precursores que formam cada material, a citar: Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 e Mn_2O_3 . A descrição da estrutura cristalina das manganitas e de seus óxidos precursores simultaneamente com um mesmo conjunto de potencial interatômico é uma tarefa árdua que exige paciência e muitas tentativas empíricas. O desenvolvimento desses potenciais fornece os campos de força necessários para uma descrição mais realística das propriedades físicas dos materiais.

Como abordado na seção 3.2, as interações de longo alcance são tratadas pelo potencial de *Coulomb*. O modelo de *Born* [42] fornece informação para a obtenção das interações de curto alcance que adicionado ao termo de dispersão de *van der Waals* forma o chamado potencial de *Buckingham*. As interações de curto alcance caem rapidamente com a distância e para evitar que sejam realizados cálculos com um custo computacional desnecessário é usada uma distância de corte para limitar sua atuação, cujo valor utilizado nesse trabalho foi de 12 Å.

A princípio, algumas informações prévias são necessárias para que se possa iniciar o procedimento de obtenção dos potenciais interatômicos dos materiais desejados. Para isso, é preciso fornecer alguns dados importantes que são inseridos como dados de entrada no código GULP, a citar: os parâmetros de rede da célula unitária, as posições atômicas de todos os íons que formam o material e o grupo espacial. Neste trabalho analisa-se cada manganita em um conjunto separado de potenciais interatômicos (em um total de seis conjuntos), mantendo os mesmos potenciais interatômicos do manganês e do oxigênio para todas as manganitas. As cargas efetivas dos íons e as constantes de força devem ser usadas para modelar o tipo de polarização iônica de cada íon mais adequada para o composto em estudo. Esses parâmetros do *Shell model* foram analisados de maneira distinta e individual para cada membro da família h-RMnO₃.

O conjunto de potenciais interatômicos para as manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc) é obtido de maneira empírica ajustando os parâmetros do potencial com os dados de entrada. Os resultados desse ajuste produzem dados de saída que são analisados e avaliados de maneira que ocorra uma boa concordância das propriedades estruturais das manganitas quando comparadas com os dados da literatura. Baseados nessa descrição, um novo conjunto de potenciais para as interações $R^{3+} - O^{2-}$ (onde o R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc) e para a interação $Mn^{3+} - O^{2-}$ foi desenvolvido. O potencial para a interação $O^{2-} - O^{2-}$ usado neste trabalho é o mesmo usado por *Lewis e Catlow* [53]. A tabela 2 mostra os resultados obtidos para os parâmetros dos potenciais interatômicos de cada membro da família h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc). Os íons de cada manganita foram estudados dividindo em casca e caroço (*core e shell*), em que consideramos a interação do tipo casca-casca (*shell-shell*) para cada um dos parâmetros dos potenciais.

A tabela 3 mostra os parâmetros do *Shell model* usados para simular o efeito da polarizabilidade iônica nas estruturas cristalinas da família h-RMnO₃. A carga da casca Y(e) e as constantes de força *k* de cada material são mostradas para cada manganita.

Tabela 2—Potenciais interatômicos para as manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc)

Interação	Potencial de <i>Buckingham</i>		
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)
Sc _{shell} – O _{shell}	20100,2	0,2195	0,0
In _{shell} – O _{shell}	9204,0	0,2500	0,0
Lu _{shell} – O _{shell}	22000,0	0,2275	0,0
Yb _{shell} – O _{shell}	19560,8	0,2325	0,0
Tm _{shell} – O _{shell}	36010,1	0,2192	0,0
Er _{shell} – O _{shell}	28950,0	0,2253	0,0
Mn _{shell} – O _{shell}	720,8	0,3720	0,0
O _{shell} – O _{shell}	22764,3	0,1490	27,879

Tabela 3 – Parâmetros do *Shell model* para as manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc).

Materiais	Íons	Y (e)	k (eV Å ⁻²)
h-ScMnO ₃	Sc	4,60	90,0
	Mn	2,30	36,0
	O	-2,513	42,0
h-InMnO ₃	In	3,50	150,0
	Mn	2,00	50,0
	O	-2,513	42,0
h-LuMnO ₃	Lu	4,70	100,0
	Mn	2,10	30,0
	O	-2,513	42,0
h-YbMnO ₃	Yb	3,50	100,0
	Mn	1,80	65,0
	O	-2,513	42,0
h-TmMnO ₃	Tm	5,00	290,0
	Mn	1,65	42,0
	O	-2,513	42,0
h-ErMnO ₃	Er	3,30	150,0
	Mn	2,00	25,6
	O	-2,513	42,0

A tabela 4 mostra a comparação entre os parâmetros de rede experimentais e os calculados pela nossa simulação de todos os óxidos precursores necessários para a formação da matriz das manganitas estudadas. Pode-se observar que as diferenças percentuais ($\% \Delta$) entre os parâmetros de rede dos óxidos precursores calculados neste trabalho e os resultados experimentais estão em boa concordância com os dados da literatura.

Tabela 4 – Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados dos óxidos precursores.

Óxidos precursores	$a_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$a_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\% \Delta$	Referências
Er_2O_3	10,55	10,43	-1,09	[54]
Tm_2O_3	10,45	10,40	-0,51	[55]
Yb_2O_3	10,43	10,27	-1,51	[54]
Lu_2O_2	10,39	10,18	-2,01	[56]
In_2O_3	10,12	10,03	-0,90	[57]
Sc_2O_3	9,83	9,65	-1,87	[58]
Mn_2O_3	9,41	9,76	3,76	[59]

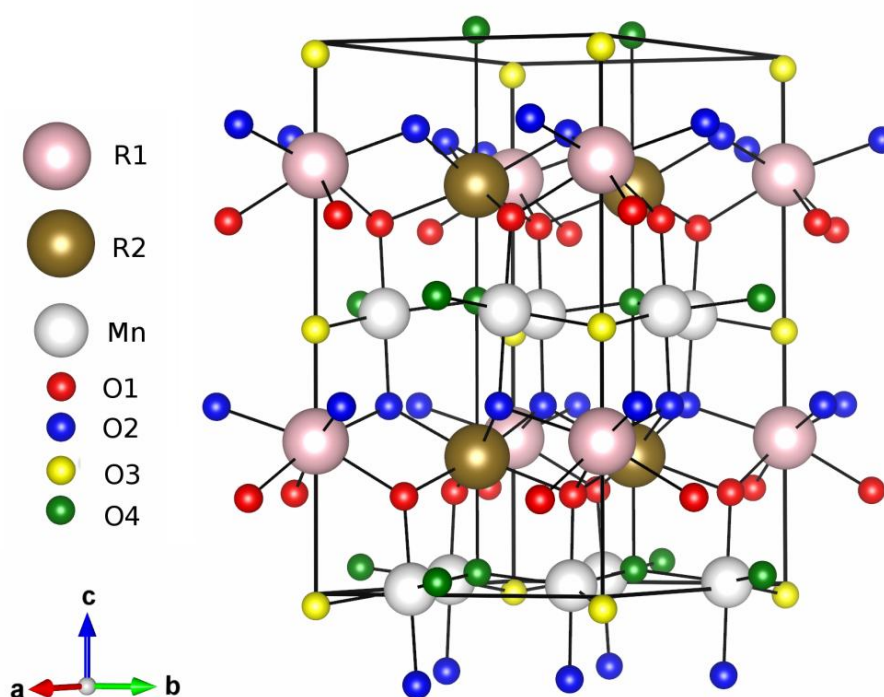
A validação dos potenciais interatômicos é de grande importância para uma boa confiabilidade dos cálculos e isso é alcançado através da comparação entre as propriedades calculadas e os dados experimentais já conhecidos pela literatura. Além da comparação inicial aqui apresentada com os óxidos precursores, na próxima seção, várias comparações entre as propriedades estruturais das manganitas h-RMnO₃ na fase FE será discutida. Esses resultados irão ressaltar a eficiência do método que, em geral, garantem que esses resultados possam posteriormente ser usados pela literatura para diferentes tipos de estudos e aplicações.

4.2 Fase ferroelétrica

A figura 5 mostra a estrutura cristalina simulada na fase ferroelétrica (FE) da família h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc) calculada neste trabalho em uma perspectiva tridimensional. A célula unitária da fase ferroelétrica com o grupo espacial P6₃cm possui 30

átomos, sendo que apenas sete átomos são cristalograficamente não equivalentes: um manganês (Mn^{3+}), dois átomos R^{3+} (R1 e R2) e quatro oxigênios (O1, O2, O3 e O4). Todas as manganitas aqui estudadas estão bem caracterizadas com sua estrutura local e a quantidade de seus primeiros vizinhos de acordo com o encontrado na literatura. As estruturas locais de cada sítio da rede cristalina desses materiais são analisadas e descritas em detalhes nas seções 4.2.1.2 e 4.2.1.3.

Figura 5 – Estrutura cristalina das manganitas h-RMnO_3 na fase ferroelétrica.



Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados aqui, dividiu-se a fase ferroelétrica em efeitos de pressão química e de efeito de pressão hidrostática que são estudados em detalhes nas próximas seções. O comportamento dos compostos simulados é comparado com os dados experimentais de diversas propriedades físicas.

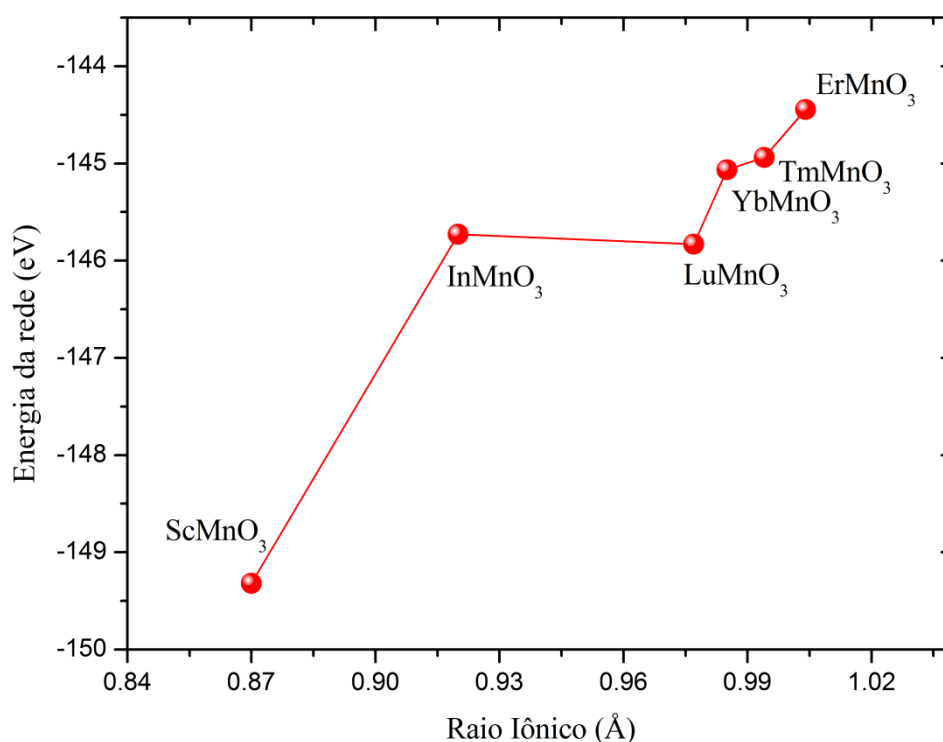
4.2.1 Efeitos de pressão química

Os efeitos de pressão química nas propriedades estruturais foram estudados analisando a mudança ou substituição dos íons R^{3+} na matriz h-RMnO_3 . Isso pode provocar alterações significativas nas propriedades físicas dos sistemas, já que essa mudança, em geral, altera a

natureza química, estrutura cristalina e a estrutura eletrônica dos compostos. Em nosso estudo, analisamos a influência da mudança no tamanho do íon R^{3+} nas variações nos parâmetros de rede, nas distâncias interatômicas e nas propriedades de distorção ferroelétricas da família.

A figura 6 mostra a energia da rede das manganitas $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In}$ e Sc) calculadas em função do raio iônico do íon R^{3+} . Nesta figura é possível comparar a dependência da estabilidade energética entre os membros dessa família. Nota-se que as energias das redes aumentam à medida que o raio iônico do íon R^{3+} cresce, exceto para o caso do $h\text{-InMnO}_3$, cujo valor da energia da rede é bastante próxima ao do $h\text{-LuMnO}_3$. Verificou-se que o $h\text{-ScMnO}_3$ é o material que apresenta o menor raio iônico do íon R^{3+} e a menor energia da rede, enquanto o $h\text{-ErMnO}_3$ possui o maior raio iônico do íon R^{3+} e o maior valor da energia da rede. A diferença percentual entre as energias da rede do $h\text{-ScMnO}_3$ e do $h\text{-ErMnO}_3$ é de aproximadamente 3,26 %.

Figura 6 – A energia da rede da família de manganitas $h\text{-RMnO}_3$ em função do raio iônico do íon R^{3+} .

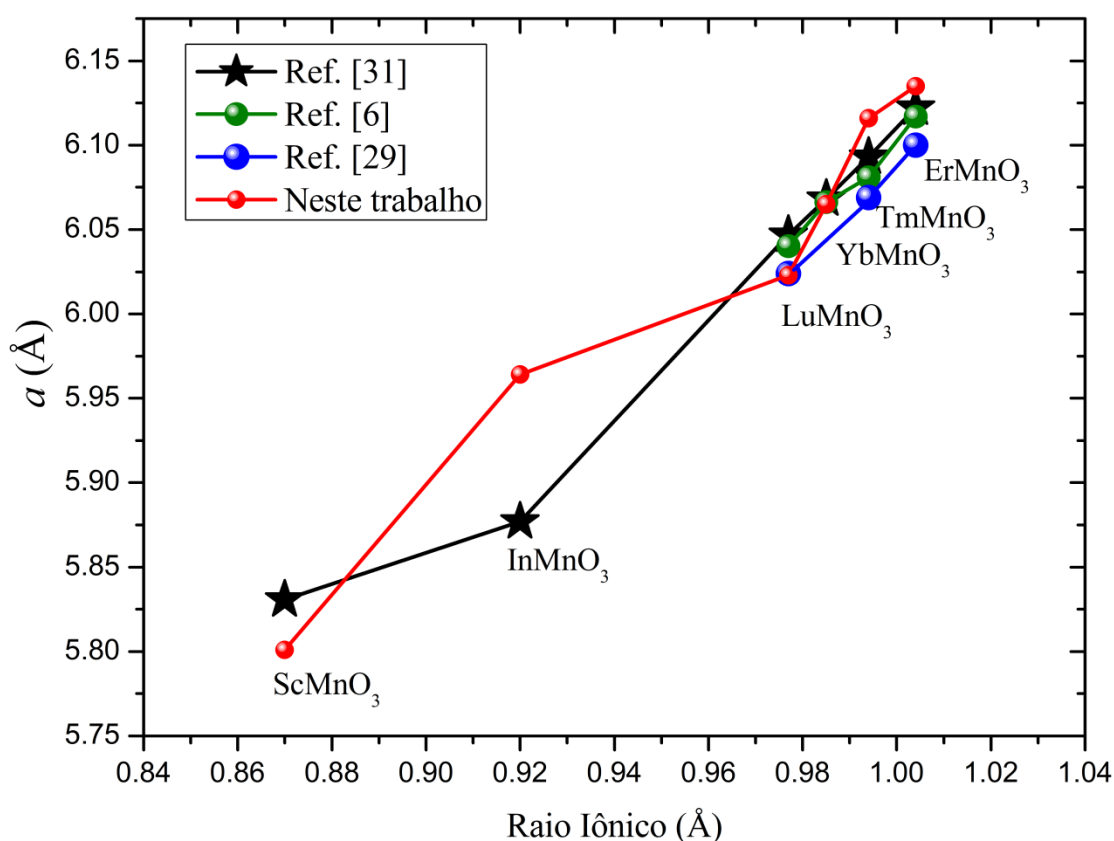


4.2.1.1 Parâmetros de rede

A figura 7 mostra a evolução do parâmetro de rede a em função do raio iônico do íon R^{3+} da família de manganitas hexagonais na fase FE, calculado neste trabalho e comparado com duas referências experimentais [6,31] e uma que realizou cálculos baseados na DFT [29].

Pode-se observar que o parâmetro de rede a calculado em nossa simulação cresce para todos os materiais à medida que o raio iônico do íon R^{3+} aumenta. Esse resultado mostra que o comportamento crescente do parâmetro de rede a está em concordância com o que se previa na literatura [6,29,31]. Os valores para o parâmetro de rede a obtido aqui variam de 5,801 Å (h-ScMnO₃) a 6,135 Å (h-ErMnO₃), isso representa um aumento no parâmetro de rede a de 5,76 % entre a manganita de menor raio iônico R^{3+} (h-ScMnO₃) para a manganita com maior raio iônico R^{3+} estudado (h-ErMnO₃). A diferença percentual nesse parâmetro de rede entre nossa simulação e os dados experimentais está abaixo de 0,5 % para todas as manganitas estudadas, exceto para o caso do h-InMnO₃ cuja diferença é de 1,5 %, que apesar disso, é um resultado bastante aceitável.

Figura 7 – Evolução do parâmetro de rede a da família h-RMnO₃ em função do raio iônico do íon R^{3+} . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].

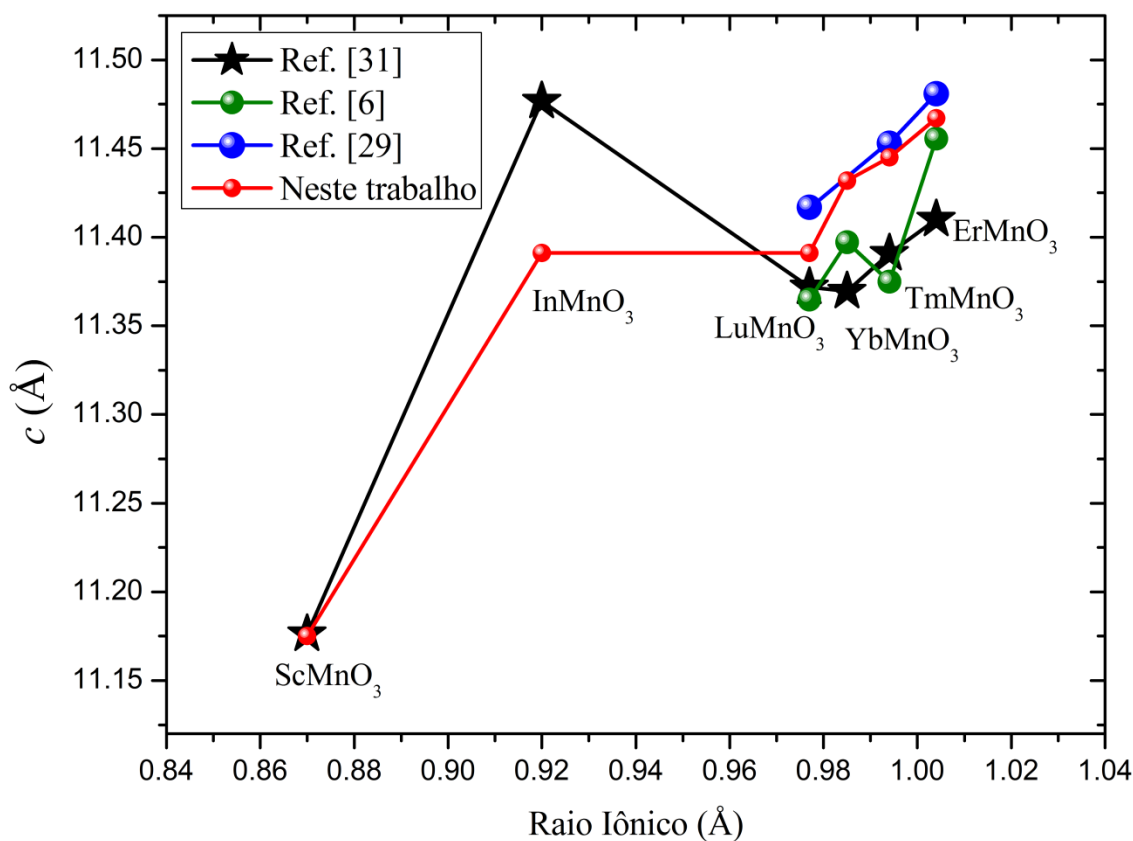


É importante observar que a diferença entre os raios iônicos dos íons Sc^{3+} e Lu^{3+} é bem maior do que entre os íons Lu^{3+} e Er^{3+} . O íon In^{3+} possui um raio iônico cujo valor está entre os íons Sc^{3+} e Lu^{3+} e é o único íon R^{3+} estudado aqui que não é considerado um elemento terra rara. Porém, o h-InMnO₃ é isoestrutural com h-RMnO₃ [14] e por esse motivo foi estudado aqui. É conhecido da literatura que devido ao pequeno raio iônico do íon R^{3+} de

algumas das manganitas, elas apresentam dificuldade de sintetização. Essa dificuldade ocorre no caso do h-InMnO_3 e anomalias comparadas a outras da família foram detectadas na literatura. Uma dessas anomalias diz respeito aos parâmetros de rede. Por exemplo, o parâmetro de rede a é muito menor que o esperado e o parâmetro de rede c é muito maior se comparados aos dos outros da família h-RMnO_3 [60].

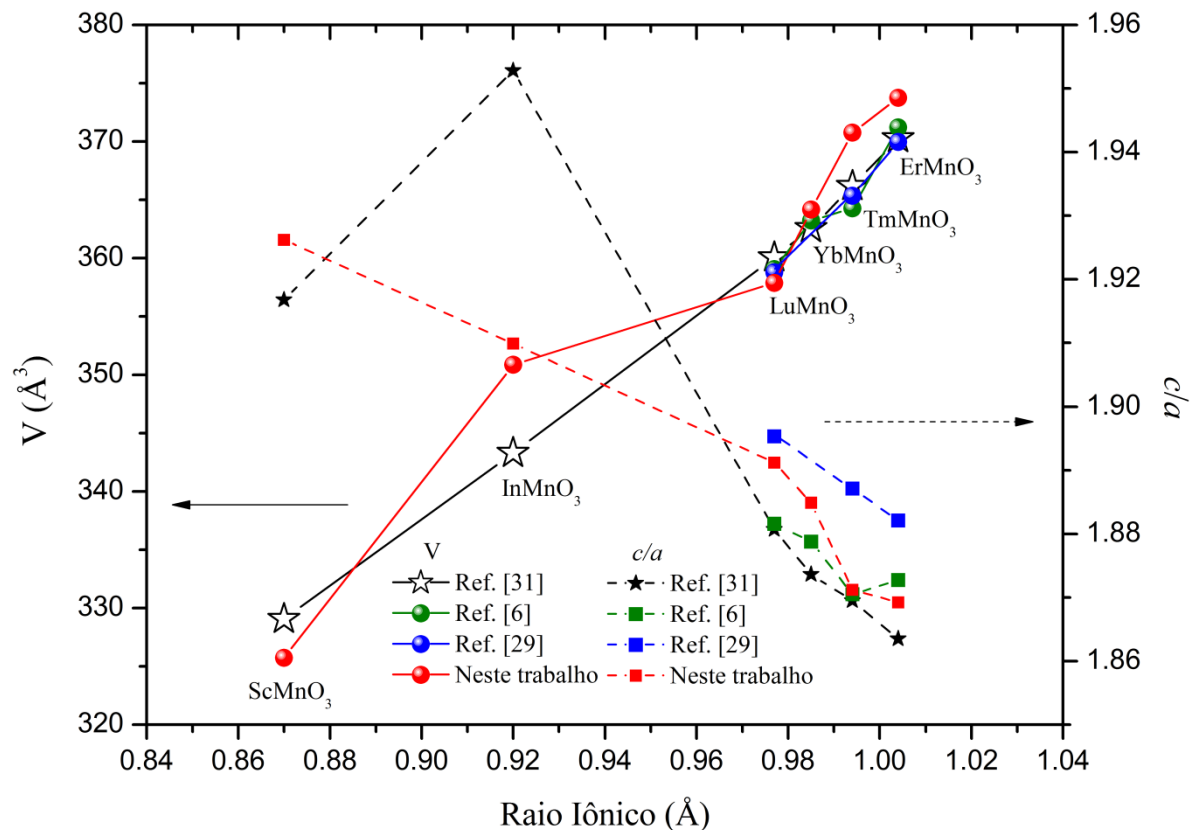
A figura 8 mostra a evolução do parâmetro de rede c em função do raio iônico do íon R^{3+} da família de manganitas. Nota-se que os resultados calculados encontram-se bastante próximos com os da literatura [6,29,31]. De forma similar ao caso do parâmetro de rede a , os cálculos mostraram um comportamento crescente do parâmetro de rede c para todas as manganitas estudadas, exceto para o h-InMnO_3 . Esse crescimento é avaliado a partir da mudança no parâmetro de rede c de 11,175 Å na manganita h-ScMnO_3 para 11,467 Å na manganita h-ErMnO_3 , correspondendo a uma taxa de crescimento de 2,61 %. Isso representa um pouco menos da metade do crescimento percentual do parâmetro de rede a que foi de 5,76% como citado antes. Em outras palavras, pode-se perceber que o efeito de pressão química é mais perceptível ao longo do eixo a (plano ab) do que ao longo do eixo c da célula unitária.

Figura 8 – Evolução do parâmetro de rede c da família h-RMnO_3 em função do raio iônico do íon R^{3+} . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].



A figura 9 mostra a evolução do volume da célula unitária e da razão c/a em função do raio iônico do íon R^{3+} para a família h-RMnO₃. Pode-se notar que há um comportamento diferente nessas duas propriedades. Inicialmente, analisamos as mudanças que ocorrem no volume da célula unitária. Verifica-se que o volume calculado para todas as manganitas está bem próximo aos resultados da literatura [6,29,31], com uma diferença percentual menor que 2,2 %. Uma vez que, os parâmetros de rede a e c aumentaram com o raio iônico do íon R^{3+} , consequentemente, é esperado que o volume também aumente. Esse aumento no volume da célula unitária foi de 14,75 % quando a comparação é realizada entre as manganitas h-ScMnO₃ e h-ErMnO₃. Se essa análise for realizada entre o h-LuMnO₃ e o h-ErMnO₃ o aumento percentual no volume é de 4,44 %. Por outro lado, a figura 9 também mostra que o efeito da pressão química na razão c/a age de forma contrária ao do volume, isto é, diminui bastante à medida que o raio iônico do íon R^{3+} aumenta. Em nossa simulação essa diminuição na razão c/a entre a manganita de menor raio iônico (h-ScMnO₃) e a de maior raio iônico (h-ErMnO₃) é significativa e está em torno de 2,96 %. A diferença percentual da razão c/a entre o calculado em comparação com a literatura [6,29,31] é menor que 0,84 % para todos os materiais, exceto para o h-InMnO₃ cuja diferença nesse caso é de -2,20 %.

Figura 9 – Evolução do volume da célula unitária e da razão c/a da família h-RMnO₃ em função do raio iônico do íon R^{3+} . Os resultados deste trabalho são comparados com os da literatura [6,29,31].



No apêndice A, realiza-se comparações entre os resultados das simulações realizadas neste trabalho e uma variedade de dados experimentais para os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a de todas as manganitas hexagonais na fase ferroelétrica. Com essas informações comparativas pode-se observar com mais clareza a eficiência do método computacional utilizado, permitindo de forma satisfatória compreender os bons resultados apresentados até mesmo para os compostos cujas condições de síntese e caracterização experimental dos materiais são difíceis de realizar, como é o caso do h-InMnO₃ e o h-ScMnO₃.

4.2.1.2 Distâncias interatômicas

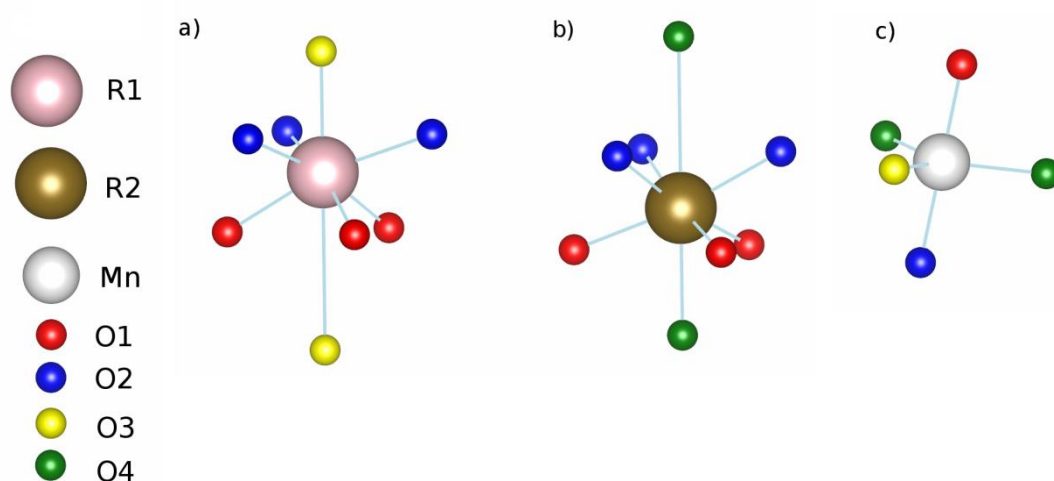
Os efeitos de pressão química de todas as manganitas hexagonais devido à substituição ou a troca do íon R^{3+} influencia muito nas distâncias interatômicas. Para uma melhor compreensão das propriedades desses materiais é necessário conhecer bem a sua estrutura local. A figura 10 mostra as estruturas locais de três sítios cristalográficos R1, R2 e Mn com todos os seus vizinhos mais próximos na fase ferroelétrica. A estrutura local do átomo de Mn possui em sua vizinhança cinco átomos de oxigênio, em que dois desses oxigênios são chamados de *apicals* (O1 e O2) e os outros três oxigênios são chamados de planares (O3 e O4(x2)). Esses oxigênios na vizinhança do Mn formam uma bipirâmide trigonal MnO₅ em que os oxigênios *apicals* O1 e O2 estão a diferentes distâncias do átomo de Mn, eles são importantes porque através deles defini-se um ângulo de *tilting* como um dos parâmetros de distorção ferroelétrica desses materiais, que será discutido com mais detalhes na próxima seção.

A estrutura local do íon R^{3+} e suas duas posições cristalográficas possíveis, R1 e R2, são ambas coordenadas por oito átomos de oxigênios, sendo que apenas dois átomos são *apicals* e os outros seis átomos são *equatoriais*.

No sítio R1, dos seis átomos equatoriais, três deles são oxigênios do tipo O1 e equidistantes do sítio R1 e os outros três são do tipo O2 que também são equidistantes do sítio R1. Por isso, as distâncias interatômicas recebem os rótulos R1 – O1(x3) e R1 – O2(x3). O valor entre parênteses representa o número de distâncias equivalentes. Além disso, possuem dois oxigênios *apicals* do tipo O3 que estão ambos ao longo do eixo cristalográfico c , um deles mais próximo do sítio R1 e outro bem mais distante (ver figura 10a)).

O sítio R2 é bastante similar ao sítio R1, valendo as mesmas informações citadas anteriormente para os oxigênios equatoriais no sítio R1. Uma diferença importante que distingue um sítio do outro é o fato dos oxigênios *apicals* no sítio R2 situados ao longo do eixo *c* são rotulados de O4 (ver figura 10b)). Vale ressaltar que o sítio R2 fica localizado em uma região mais interna da célula unitária e ligeiramente deslocada em relação ao plano do sítio R1. Essa diferença ao longo do eixo *c* entre esses dois sítios são importantes, pois dá origem a outro parâmetro de distorção ferroelétrica na família h-RMnO₃.

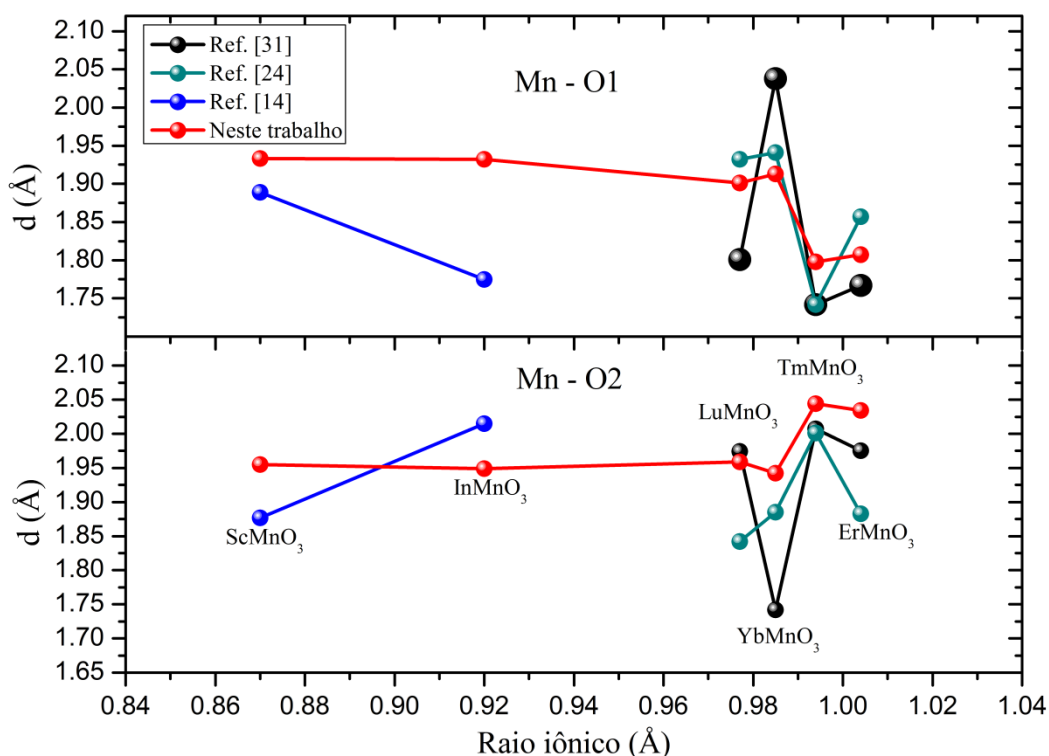
Figura 10 – Representação esquemática das estruturas locais nas manganitas h-RMnO₃. a) Sítio R1, b) Sítio R2 e c) Sítio Mn.



De posse dessa descrição detalhada de como as estruturas locais com seus os átomos vizinhos estão organizados, os resultados das simulações das distâncias interatômicas na família de manganitas hexagonais RMnO₃ foram organizados de acordo com seu sítio cristalográfico.

A figura 11 mostra a influência da pressão química nas principais distâncias interatômicas do Mn com os oxigênios *apicals* O1 e O2. Pode-se notar que nos cálculos desta simulação partindo do h-ScMnO₃ até o h-LuMnO₃ há uma redução de 1,66 % na distância Mn – O1 e um aumento de 0,20 % para a distância Mn – O2. A partir do h-LuMnO₃ até o h-ErMnO₃ a distância Mn – O1 continua a decrescer em 4,94 % e a distância Mn – O2 continua a aumentar 4,04 % com oscilações em torno do h-YbMnO₃.

Figura 11 – Distâncias interatômicas Mn – O1 e Mn – O2 nas manganitas h-RMnO₃. Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].

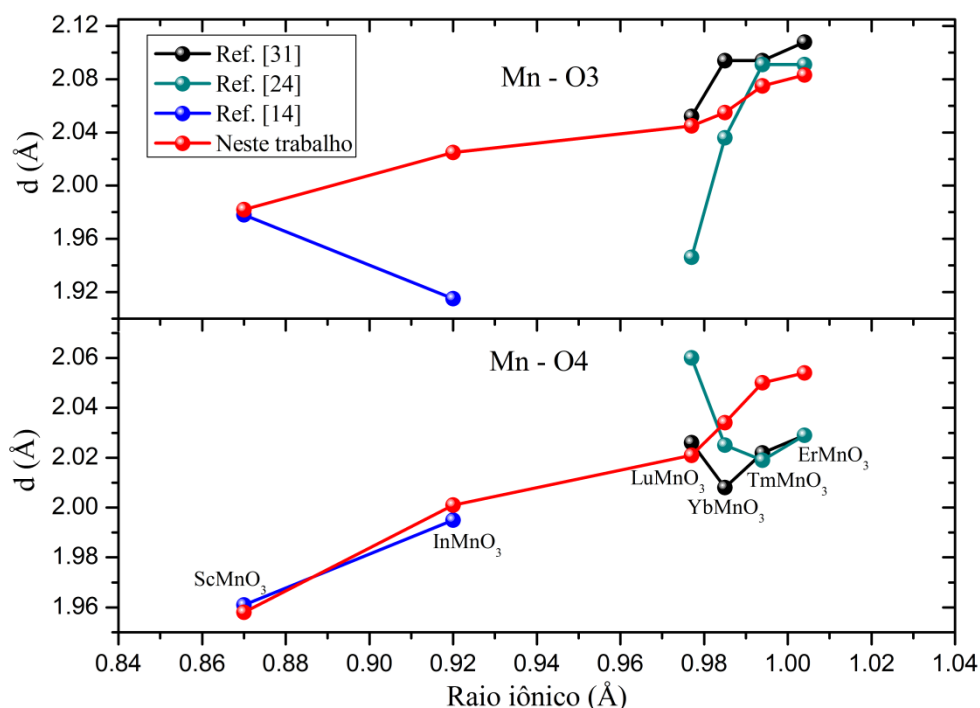


As comparações entre esses resultados e os dados da literatura devem ser analisadas com ressalvas. Porém, de modo geral, os resultados calculados neste trabalho concordam com os dados experimentais. Considerando os cálculos das distâncias neste trabalho e os realizados pela Ref. [24] a diferença percentual é no máximo de 3 %, com exceção da distância Mn – O2 do h-LuMnO₃ e do h-ErMnO₃ que estão em torno de 6,35 % e 8,02 %, respectivamente. A comparação com a Ref. [31] apresentou erros de 5,55 % (h-LuMnO₃), -6,13 % (h-YbMnO₃) na distância Mn – O1 e 11,48 % (YbMnO₃) na distância Mn – O2, nas demais distâncias os erros alcançaram um valor máximo de 3,22 %. Na comparação da diferença percentual com a Ref. [14] o maior erro percentual foi de 8,85 % na distância Mn – O1 para o caso do h-InMnO₃. É importante comentar aqui, que se compararmos os erros percentuais encontradas pelos experimentais nas distâncias interatômicas, há bastante controvérsia na própria literatura para alguns valores. Por exemplo, para Ref. [24,31] é possível encontrar erros nas distâncias que estão aproximadamente entre 4% e 8%. Em outras palavras, alguns dos altos valores percentuais de erro entre nossos resultados e a literatura não é devido ao método utilizado. Por esse motivo produziu-se uma comparação no apêndice B das distâncias interatômicas entre os resultados calculados neste trabalho com vários experimentais, inclusive os mesmos mostrados na figura 11. Para exemplificar, como já dito anteriormente, temos um erro de

11,48 % na distância do Mn – O2 no YbMnO₃ se comparamos com Ref. [31]. Porém, se compararmos com a Ref. [24] o erro diminui para 3,02 % e com Ref. [61] diminui mais ainda (0,94 %) e neste último caso é considerado um excelente resultado. Fatos deste tipo se repetem para outras distâncias em outros sítios cristalográficos.

A figura 12 mostra o comportamento das distâncias interatômicas no sítio do Mn com os oxigênios planares O3 e O4 em função do raio iônico do íon R³⁺. Em ambos os casos, os cálculos mostraram que há um aumento significativo das distâncias interatômicas à medida que o raio iônico aumenta. Entre o h-ScMnO₃ e o h-ErMnO₃ há um aumento de 5,10 % na distância Mn – O3 e 4,90 % na distância Mn – O4. Se a comparação é entre o h-LuMnO₃ e o h-ErMnO₃ esse aumento é de 1,86 % na distância Mn – O3 e 1,63 % na distância Mn – O4. Esses resultados concordam com os experimentais com erros percentuais menores que 2 %, com exceção para a distância Mn – O3 no h-InMnO₃ [14] e h-LuMnO₃ [24] em que os erros estão um pouco acima 5%. Porém, no último caso esse resultado está em excelente concordância com a Ref. [31].

Figura 12 – Distâncias interatômicas Mn – O3 e Mn – O4 nas manganitas h-RMnO₃. Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].

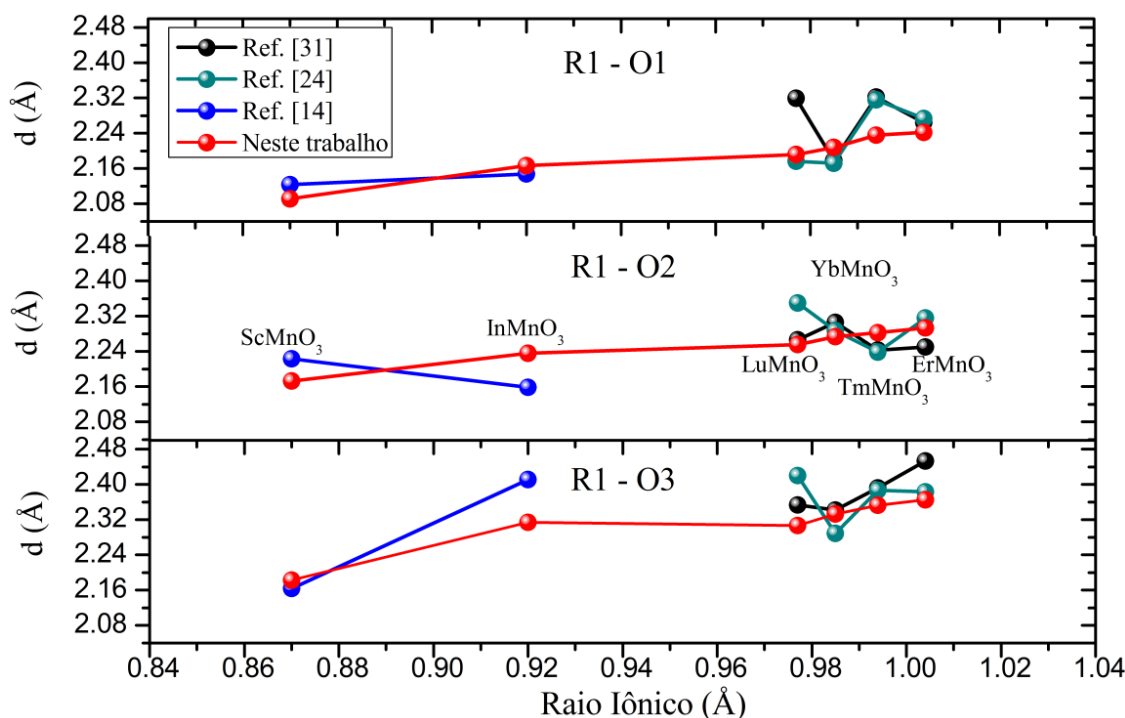


As distâncias interatômicas entre o átomo de Mn e os oxigênios planares O3 e O4 aumentam com o raio iônico do íon R³⁺, enquanto que as distâncias entre o átomo de Mn e os oxigênios *apicals* O1 e O2 diminuem (no caso da distância Mn – O1) e aumentam (na distância Mn – O2) praticamente na mesma proporção. Este fato corrobora com o encontrado

na análise dos parâmetros de rede na seção anterior, que como citado, os parâmetros de rede aumentam mais no plano ab do que ao longo do eixo c . O aumento de ambas as distâncias interatômicas Mn – O3 e Mn – O4, significa que a distância média no plano ab aumenta devido à influência do raio iônico do íon R^{3+} . Na literatura, existem evidências de que as distâncias Mn – O3 e Mn – O4 estão diretamente relacionadas com as interações magnéticas dos compostos [62]. Esse fato é interessante porque o aumento observado nas distâncias à medida que o raio iônico R^{3+} aumenta, pode estar relacionado com a diminuição da temperatura de Néel (T_N) na família h-RMnO₃.

A evolução das distâncias interatômicas no sítio R1 com o raio iônico é analisada na figura 13. Pode-se perceber que esses resultados estão em excelente concordância com os da literatura [14,24,31]. Todas as distâncias interatômicas calculadas neste trabalho tiveram um comportamento crescente à medida que o raio iônico aumenta. O percentual de aumento entre o h-ScMnO₃ e o h-LuMnO₃ é de 4,83 %, 3,81 % e 5,68 % para as distâncias R1 – O1, R1 – O2 e R1 – O3, respectivamente. Entre o h-LuMnO₃ e o h-ErMnO₃ esse aumento é menor e está em torno de 2,28 % para R1 – O1, 1,64 % para R1 – O2 e 2,51 % para R1 – O3. Isso mostra que tanto os oxigênios *apicals* como os equatoriais ao sítio R1 têm um aumento significativo em função do aumento do raio iônico.

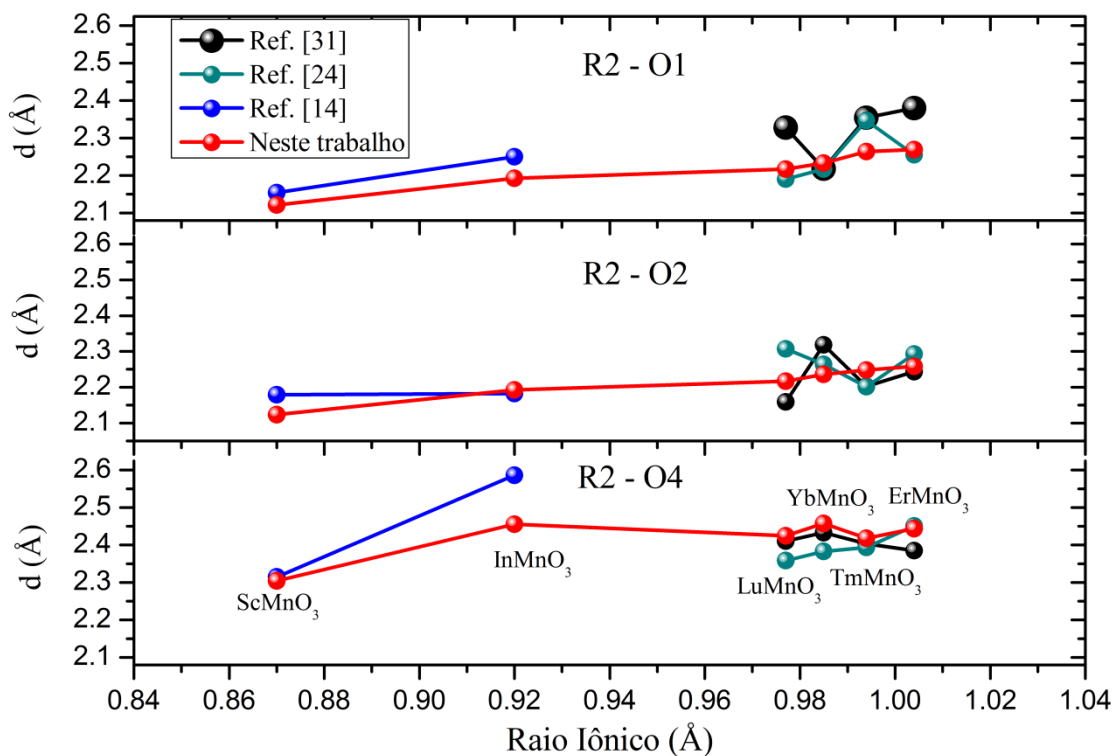
Figura 13 – Distâncias interatômicas entre R1 – O1, R1 – O2 e R1 – O3 nas manganitas h-RMnO₃. Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].



Como já mencionado para o caso das distâncias interatômicas no sítio do Mn, no apêndice B também é feita uma comparação entre as distâncias interatômicas calculadas neste trabalho e as distâncias encontradas na literatura, nos sítio R1 e R2.

A figura 14 mostra o comportamento das distâncias interatômicas no sítio R2 em função do raio iônico R^{3+} . De forma similar a análise no sítio R1, há um comportamento crescente nas distâncias interatômicas calculadas à medida que o raio iônico aumenta entre h-ScMnO₃ e h-LuMnO₃. Esse aumento é de 4,48 %, 4,38 % e 5,21 % para as distâncias R2 – O1, R2 – O2 e R2 – O4, respectivamente.

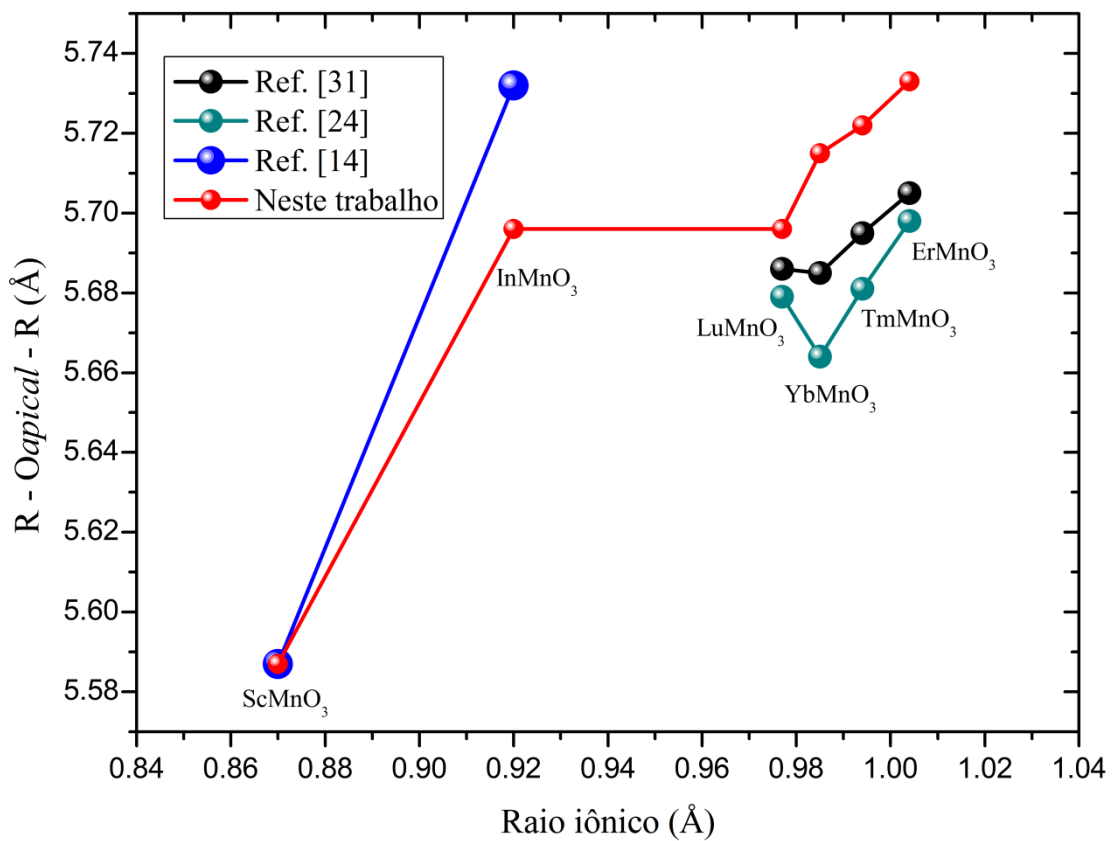
Figura 14 – Distâncias interatômicas entre R2 – O1, R2 – O2 e R2 – O4 nas manganitas h-RMnO₃. Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura [14,24,31].



É importante lembrar que as alterações das distâncias interatômicas R1 – O3 e R2 – O4 em cada manganita podem auxiliar na compreensão das distorções ferroelétricas dos sistemas. Isso porque modificações de distâncias interatômicas ao longo do eixo c cristalino podem levar a uma alteração na hibridização dos orbitais dos íons R^{3+} com os oxigênios *apicals*, como já mostrados pela literatura para algumas manganitas. Para melhor compreender esse fato, construiu-se a figura 15, que mostra a distância R – O_{apical} – R em função do raio iônico para as manganitas h-RMnO₃. Analisando os resultados calculados neste trabalho, pode-se ver que as manganitas com raios iônicos menores dentro dessa família

apresentam as distâncias entre os R – *Oapical* – R bem mais próximas entre si. Esse fato corrobora com o argumento de que isso contribui para um aumento da hibridização dos orbitais dos íons R^{3+} com os oxigênios *apicals* em relação às outras manganitas com raio iônico maior dentro da família, uma vez que estão mais próximas entre si. Consequentemente, isso pode levar a um aumento na polarização elétrica resultante no material. Conclusões similares foram encontradas através de cálculos baseados em DFT da polarização elétrica para algumas manganitas h-RMnO₃ (R = Ho, Er, Tm e Lu) [28,29].

Figura 15 – Distância R – *Oapical* – R nas manganitas h-RMnO₃ em função do raio iônico do íon R^{3+} .

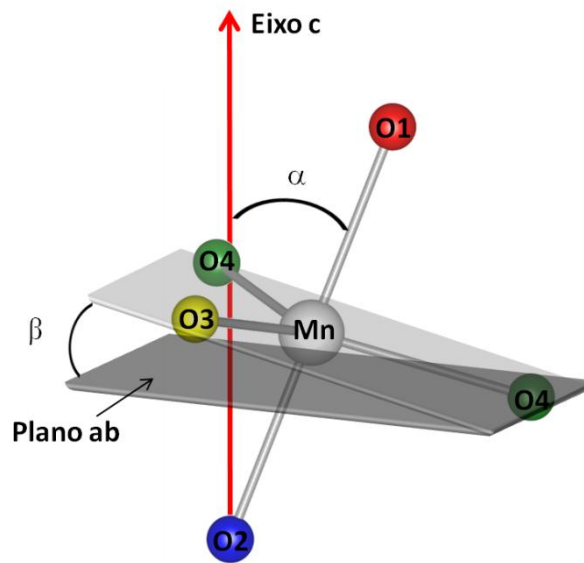


4.2.1.3 Distorções ferroelétricas

A estrutura ferroelétrica das manganitas h-RMnO₃ possuem um bipirâmide MnO₅ distorcida na vizinhança local do Mn. A distorção ferroelétrica é caracterizada na literatura por três características conhecidas como o ângulo de *apical tilting* (α), *planar tilting* (β) e o *buckling* (ΔR_z). O *buckling* é definido pela diferença entre as coordenadas dos elementos $R1_z$

e R_{2z} , enquanto que o *apical tilting* é um ângulo formado pelo eixo imaginário que conecta os oxigênios (O1 e O2) e o eixo cristalográfico c . O *planar tilting*, por sua vez, é definido como um ângulo entre dois planos, um plano formado pelos oxigênios (O3 e O4) e o plano ab que é perpendicular ao eixo cristalográfico c . A figura 16 mostra um esquema ilustrativo dos ângulos de *apical tilting* (α) e *planar tilting* (β) da bipirâmide MnO_5 na estrutura local do Mn.

Figura 16 – Esquema ilustrativo mostrando os ângulos de *apical tilting* (α) e *planar tilting* (β) da bipirâmide MnO_5 das manganitas h- $RMnO_3$.



Esses parâmetros podem ser calculados a partir das fórmulas abaixo [63]:

$$\tan \alpha = ac^{-1}[(1 - O1_x - O2_x)/(1/2 + O1_z - O2_z)] \quad (4.1)$$

$$\tan \beta = a^{-1}c\sqrt{3}(1/2 - O3_z + O4_z) \quad (4.2)$$

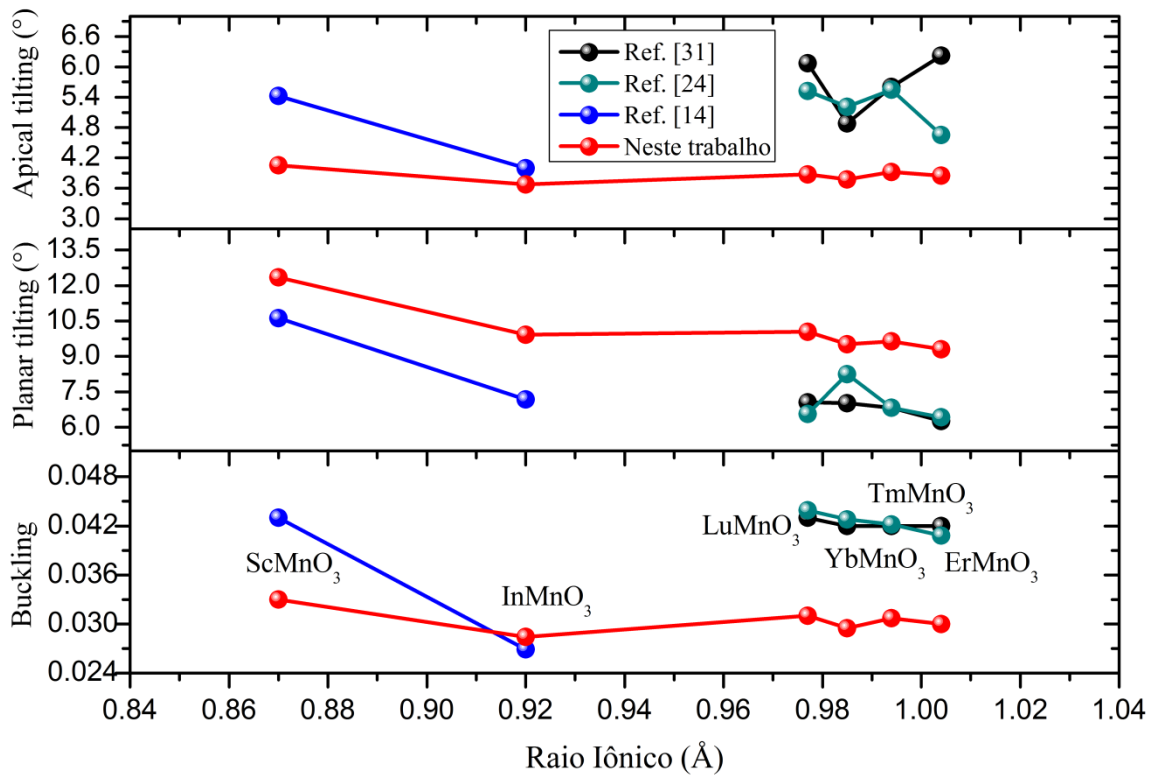
$$\Delta R_z = R1_z - R2_z \quad (4.3)$$

onde a e c são os parâmetros de rede e $O1_x$, $O2_x$, $O1_z$, $O2_z$, $O3_z$ e $O4_z$, $R1_z$ e $R2_z$, representam as posições fracionárias desses átomos na célula unitária.

A figura 17 mostra os ângulos de *apical tilting*, *planar tilting* e o *buckling* das manganitas hexagonais na fase ferroelétrica em função do raio iônico do íon R^{3+} . Com base

nesses resultados não é possível estabelecer uma clara relação entre os efeitos de distorção ferroelétrica à medida que o raio iônico das manganitas aumenta. Foram encontradas pequenas variações nos ângulos de *apical* e *planar tilting* calculadas entre as manganitas h-LuMnO₃ e o h-ErMnO₃, cujos valores dessas variações nos ângulos estão em torno de 0,076° para o ângulo de *apical tilting* e 0,34° para o ângulo de *planar tilting*. Para o *buckling* desses mesmos materiais praticamente não houve mudança em função com o raio iônico. Em geral, alguns dos resultados experimentais concordam com as previsões teóricas deste trabalho.

Figura 17 – Ângulos de *apical tilting*, *planar tilting* e o *buckling* nas manganitas h-RMnO₃ em função do raio iônico do íon R³⁺.



4.2.2 Efeitos de pressão hidrostática

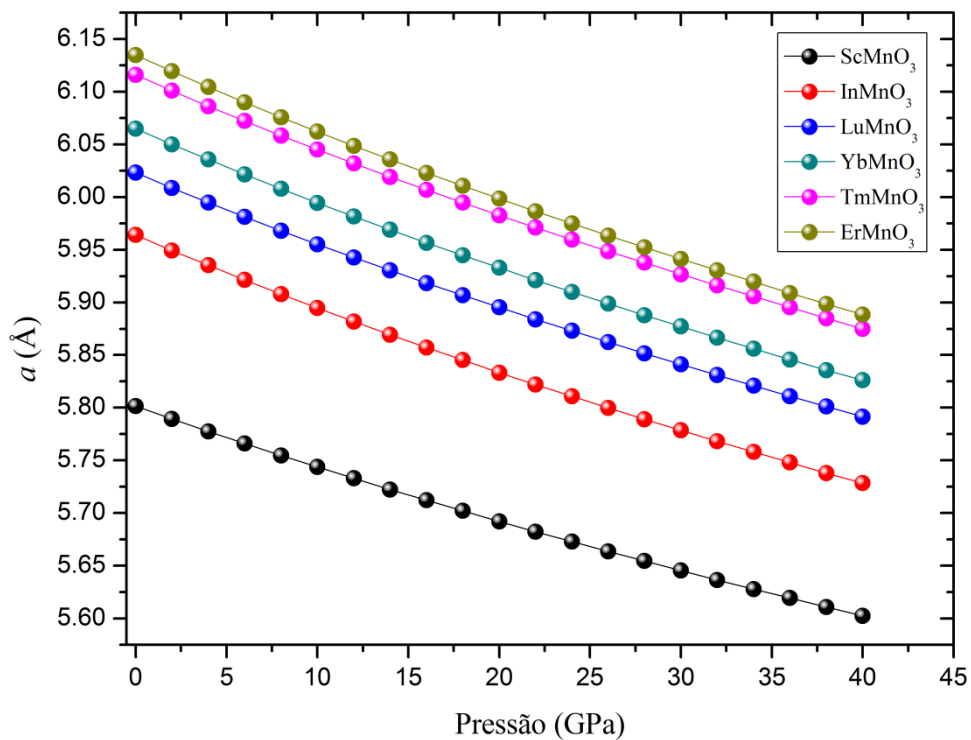
O estudo das manganitas submetidas à pressão hidrostática é de grande importância e pouco se conhece acerca desse tópico envolvendo a família de manganitas h-RMnO₃ na literatura. Sabe-se que vários fenômenos físicos podem ocorrer devido à aplicação da pressão de hidrostática em materiais cristalinos como, por exemplo, redução de ordem magnética, mudanças de fases, modificações em propriedades ferroelétricas, e entre outros. Dito isto, faz-

se necessário conhecer como se comporta a série de manganitas h-RMnO₃ estudadas aqui sob esse aspecto.

4.2.2.1 Parâmetros de rede

A figura 18 mostra o efeito da pressão hidrostática no parâmetro de rede a , calculada para as manganitas h-RMnO₃ até 40 GPa. Pode-se observar que há uma diminuição no parâmetro de rede a com o aumento da pressão hidrostática para todas as manganitas. Nota-se que o h-ScMnO₃ teve a menor redução percentual do parâmetro de rede a entre as manganitas estudadas, essa redução está em torno de 3,43 % de 0 GPa a 40 GPa. Por outro lado, a manganita que teve a maior redução foi o ErMnO₃, que nesse mesmo intervalo de pressão houve uma redução em torno de 4,02 %.

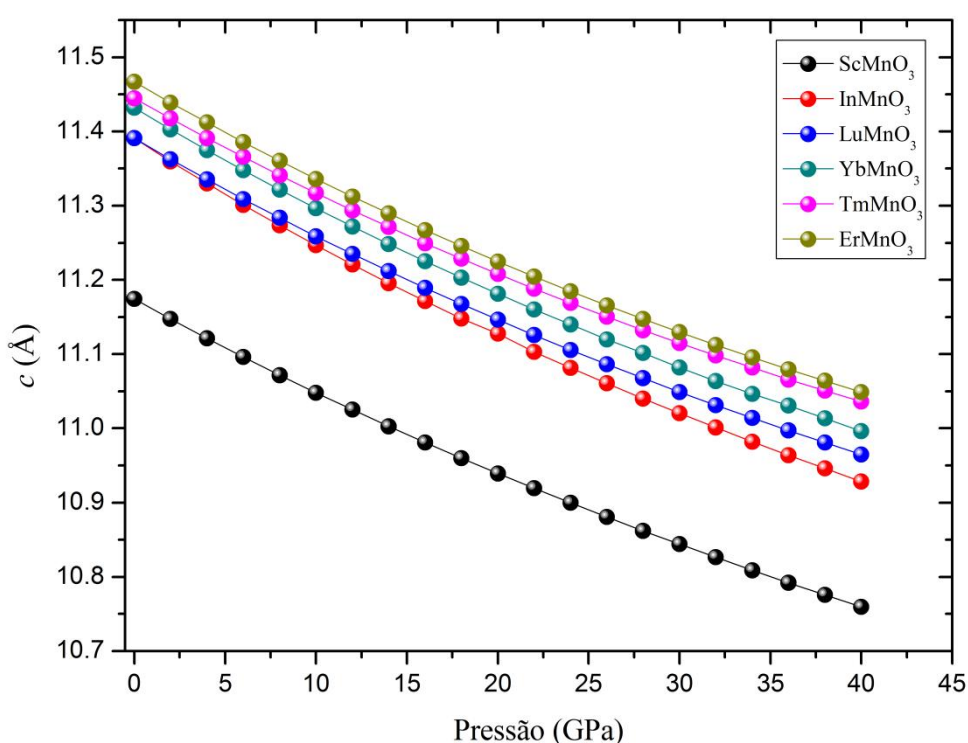
Figura 18 – Influência da pressão hidrostática no parâmetro de rede a nas manganitas h-RMnO₃.



O comportamento do parâmetro de rede c em função da pressão hidrostática entre 0 GPa e 40 GPa é mostrado na figura 19. De forma similar ao parâmetro de rede a , houve uma diminuição no parâmetro de rede c à medida que a pressão hidrostática aumenta para todas as manganitas. Porém, nesse caso a manganita que apresentou a menor diminuição do parâmetro

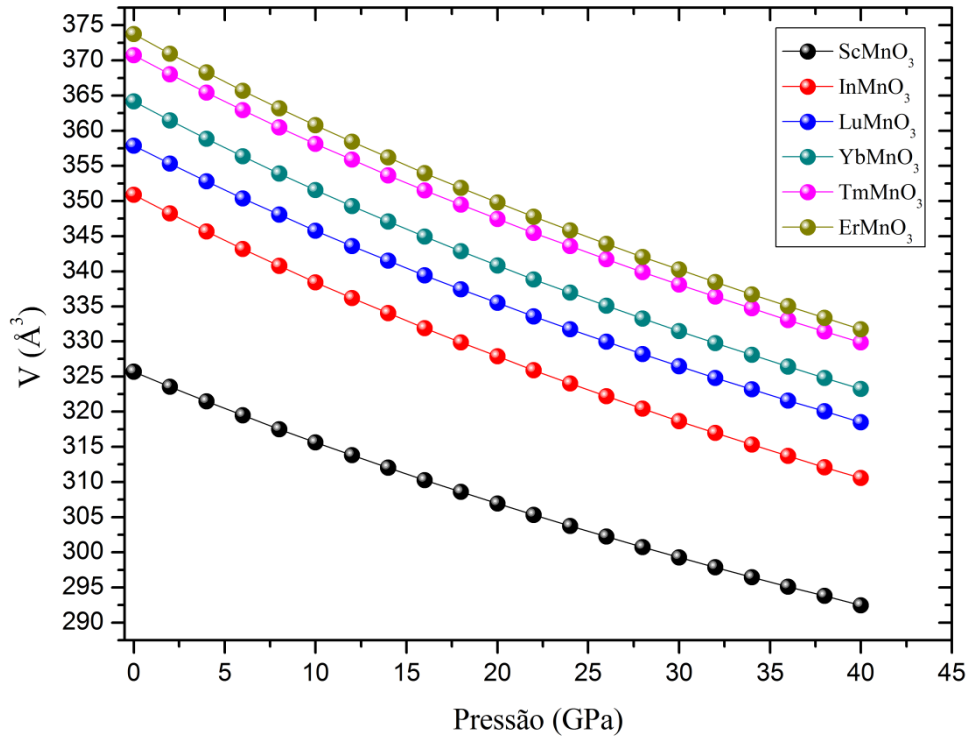
no intervalo estudado foi o h-TmMnO₃ (3,56 %) e aquela que teve a maior redução foi o h-InMnO₃ (4,05 %). Um fato interessante pode ser observado nas manganitas h-InMnO₃ e h-LuMnO₃. Ambas se distanciam uma em relação ao outra à medida que a pressão hidrostática aumenta. Isto se torna evidente e pode ser visto com mais clareza a partir da pressão de 5 GPa no comportamento do parâmetro de rede c (ver figura 19). Há também um distanciamento perceptível no parâmetro de rede c das manganitas h-YbMnO₃ e h-TmMnO₃, além de uma aproximação entre h-TmMnO₃ e h-ErMnO₃.

Figura 19 – Influência da pressão hidrostática no parâmetro de rede c nas manganitas h-RMnO₃.



A figura 20 mostra o efeito da pressão hidrostática no volume da célula unitária das manganitas h-RMnO₃. Conforme visto anteriormente, ambos os parâmetros de rede a e c diminuíram com a pressão hidrostática, logo uma consequência imediata é que o volume também diminuiu. Observou-se que houve uma diminuição expressiva no volume da célula entre 0 e 40 GPa. Dentre as manganitas estudadas constatou-se que o h-ScMnO₃ obteve uma redução de 10,21 %. Todas as demais manganitas reduziram o seu volume ainda mais, ficando entre 11 % e 11,5 % do seu volume inicial a 0 GPa.

Figura 20 – Influência da pressão hidrostática no volume da célula unitária nas manganitas h-RMnO₃.



Trabalhos envolvendo os efeitos de pressão hidrostática foram encontrados na literatura, mas apenas para as manganitas h-LuMnO₃ [28,30,64] e h-TmMnO₃ [62]. A figura 21 mostra os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária da manganita h-LuMnO₃ em função da pressão, calculadas neste trabalho e comparados com resultados experimentais [64] e com DFT [28]. Como podem ser observados, os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária calculados neste trabalho estão em boa concordância com os resultados da literatura. Em baixas pressões, os resultados deste trabalho concordam melhor com o experimental do que aquele obtido com DFT. Ainda pode-se notar que sob a influência de altas pressões, o h-LuMnO₃, neste trabalho, apresenta uma tendência de decréscimo mais acentuada que o trabalho baseado na DFT. A redução do parâmetro de rede a e c entre 10 GPa e 40 GPa no trabalho com DFT está em torno de 0,25 Å para ambos os parâmetros, enquanto que neste trabalho a redução é de apenas 0,16 Å para o parâmetro a e 0,29 Å para o parâmetro c considerando no mesmo intervalo de pressão.

A comparação entre os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula do h-TmMnO₃ em função da pressão hidrostática é mostrada na figura 22. Observa-se que o parâmetro de rede a e o volume da célula estão em boa concordância com o experimento [62]. Porém, o parâmetro de rede c apresenta uma tendência de decréscimo com a pressão diferente do encontrado nesse trabalho. De 0 GPa a 20 GPa o experimental [62] encontrou uma redução

acentuada nesse parâmetro de apenas $0,05 \text{ \AA}$, enquanto que em nossa simulação foi encontrada uma redução bem maior ($2,07 \text{ \AA}$).

Figura 21 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária em função da pressão hidrostática para o h-LuMnO_3 . Os resultados calculados neste trabalho são comparados com os da literatura obtidos experimentalmente [64] e via DFT [28].

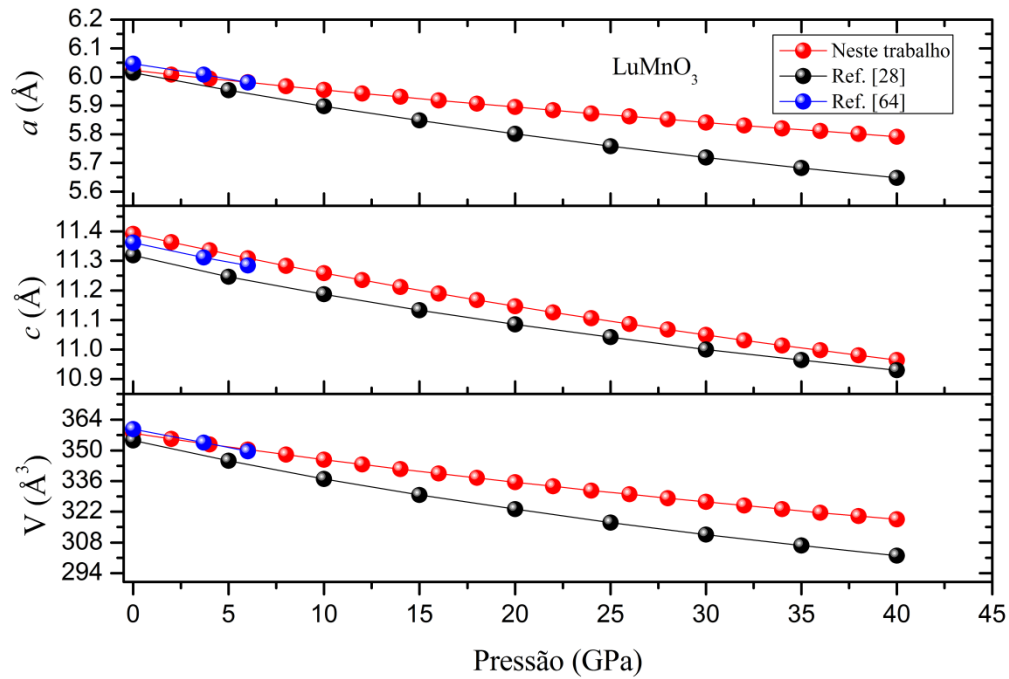
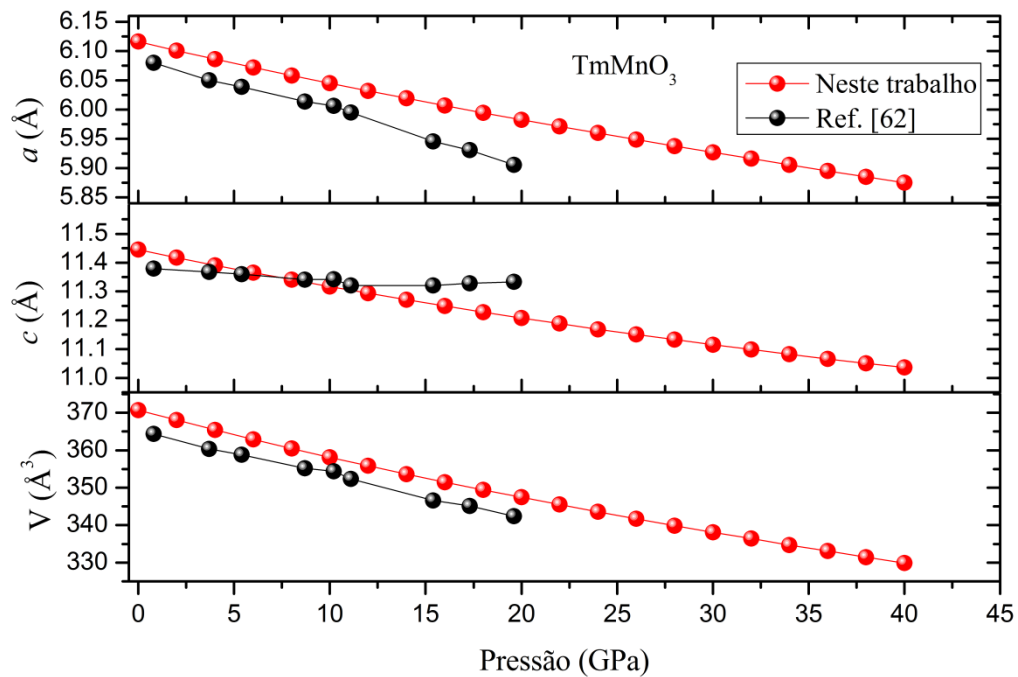


Figura 22 – Comparação dos parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária em função da pressão hidrostática neste trabalho com o experimental [62] para o h-TmMnO_3 .



4.2.2.2 Distâncias interatômicas

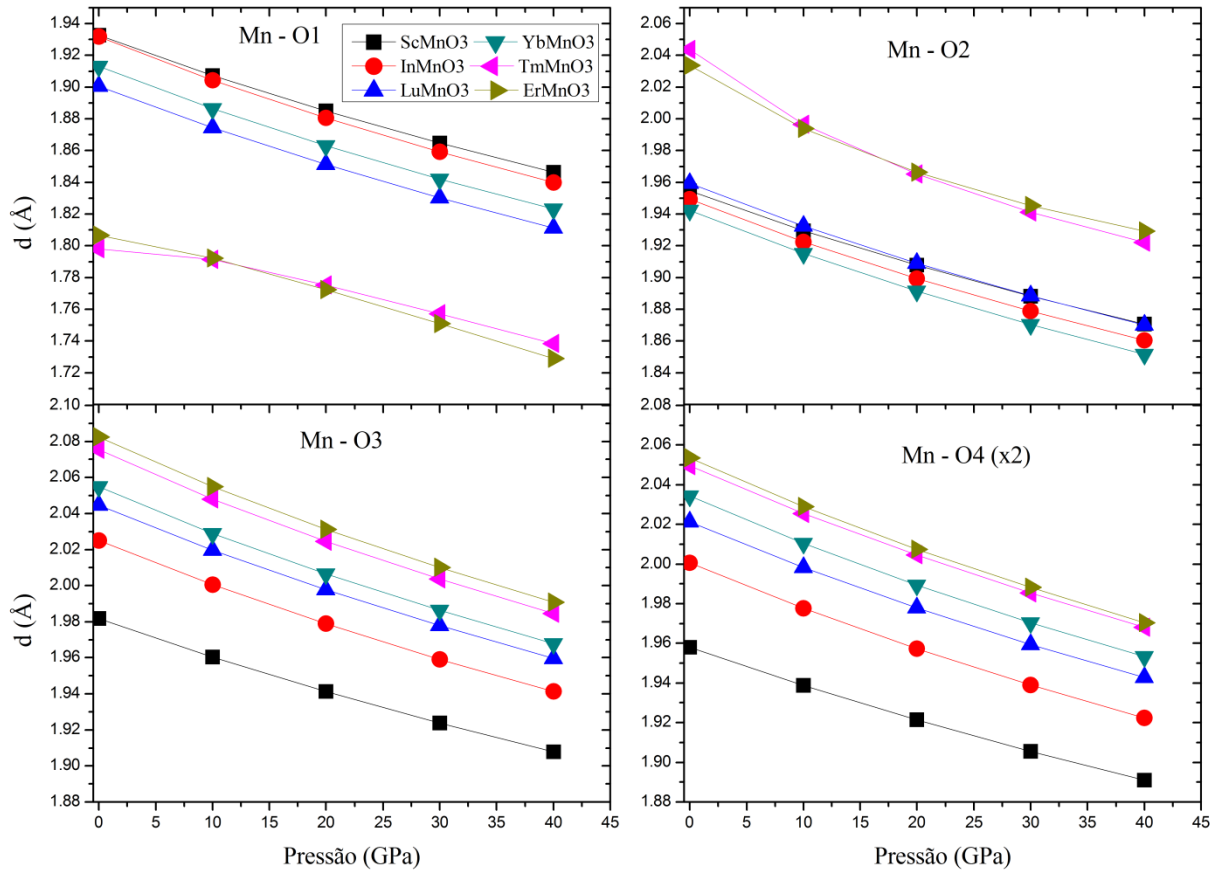
A modificação nas distâncias interatômicas Mn – O na estrutura local do Mn pode provocar alteração nas interações magnéticas de supertroca que ocorrem nesses compostos. A pressão hidrostática, assim como a pressão química mostrada anteriormente, pode alterar a T_N do material como sugerido no trabalho experimental na manganita h-TmMnO₃ [62].

A figura 23 mostra as distâncias interatômicas entre o manganês e os oxigênios da estrutura bipiramidal MnO₅ em função da pressão hidrostática para as manganitas h-RMnO₃. Há uma clara diminuição de todas as distâncias interatômicas em toda a série de manganitas à medida que a pressão aumenta. Para a distância Mn – O1 que está ao longo do eixo *c*, pode-se observar que no caso das manganitas h-ScMnO₃, h-InMnO₃, h-LuMnO₃ e h-YbMnO₃, elas tiveram uma redução bastante próxima entre si, reduzindo-se entre 4,47 % e 4,76 % no intervalo de 0 GPa a 40 GPa. Porém, a diminuição nessa distância é bem menor para o h-TmMnO₃ (3,32 %) e para o h-ErMnO₃ (4,29 %). É interessante observar que para a distância Mn – O2, o h-ScMnO₃, h-InMnO₃, h-LuMnO₃ e h-YbMnO₃ tem redução similar a distância Mn – O1. Porém, para os dois materiais de maior raio iônico ocorreram uma diminuição nessa distância muito maior que nos demais. Por exemplo, no h-TmMnO₃ ocorreu uma redução de 5,95 % e no h-ErMnO₃ reduziu 5,14 %.

O átomo de Mn está situado no interior da bipirâmide trigonal MnO₅ e as distâncias entre Mn – Mn que ficam ao longo do plano *ab* estão em torno de 3,5 Å. Por outro lado, as distâncias entre Mn – Mn que ficam ao longo do eixo *c* estão a distâncias maiores que 6 Å. Devido a isso, é fato que nessas manganitas há uma delicada interação de supertroca antiferromagnética entre Mn – O3 – Mn e Mn – O4 – Mn com o átomo de Mn em uma rede triangular que leva ao efeito de frustração magnética. Por tanto, modificações das distâncias interatômicas ao longo do plano *ab* entre o átomo de Mn e os oxigênios O3 e O4, têm influência significativa bem maior nas propriedades magnéticas que as distâncias *apicals*. Pode-se observar na figura 23 que as distâncias interatômicas planares Mn – O3 e Mn – O4 (x2) apresentaram diminuição com a pressão hidrostática. Observa-se também que quanto menor o raio iônico do íon R³⁺ da manganita, menor foi o percentual de redução nas distâncias com a pressão. Esse efeito se intensifica em altas pressões. Associado a essa redução nas distâncias planares na vizinhança do Mn, sugere-se que isso pode provocar aumento na T_N dos materiais. Vale lembrar que a evolução da pressão química nessas

manganitas apresentada na seção 4.2.1.2 foi sugerida que com o aumento do raio iônico do íon R^{3+} há uma diminuição da T_N .

Figura 23 – Distâncias interatômicas entre o manganês e seus oxigênios *apicals* e planares em função da pressão hidrostática para as manganitas h-RMnO₃.



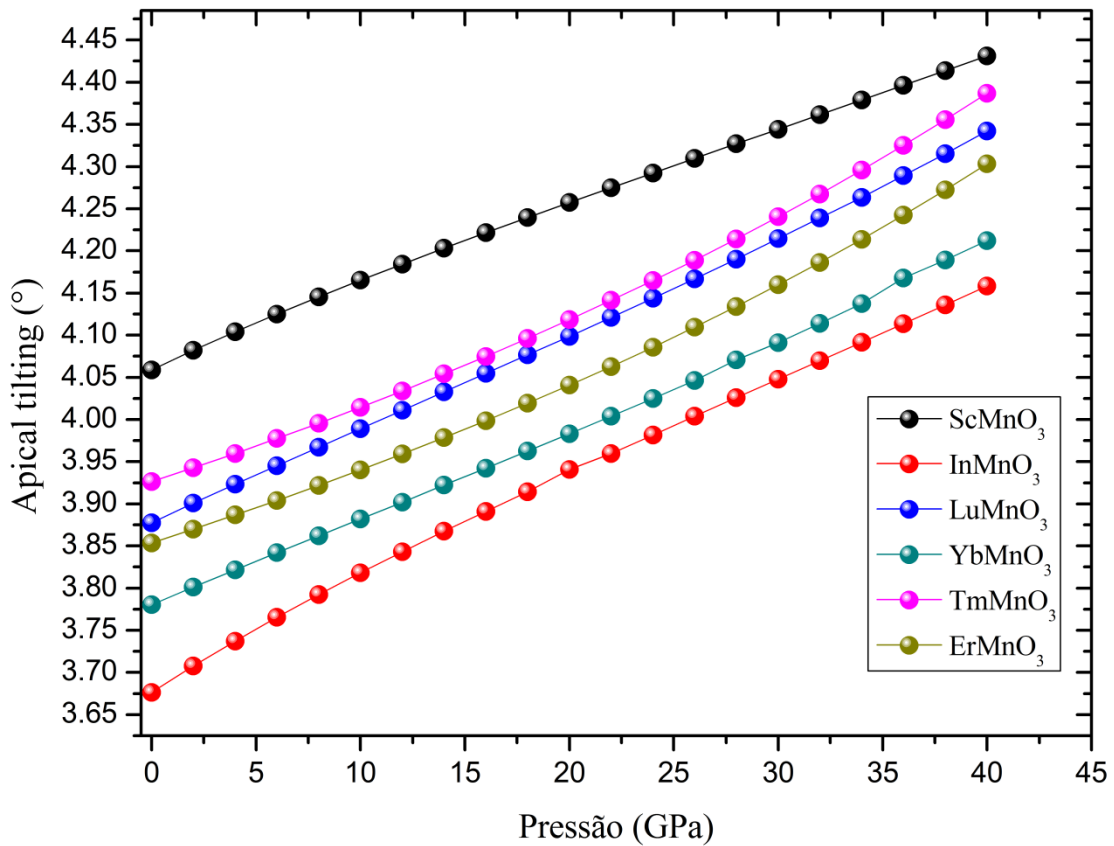
4.2.2.3 Distorções ferroelétricas

Como comentado na seção 4.2.1.3, os ângulos de *tilting* são parâmetros que caracterizam a distorção ferroelétrica nessas manganitas. É importante conhecer como esses parâmetros de distorção se comportam quando submetido à pressão hidrostática e relacionar essa distorção com a polarização elétrica da família de manganitas.

A figura 24 mostra a evolução do ângulo de *apical tilting* em função da pressão hidrostática até 40 GPa. Observa-se que o ângulo de *apical tilting* apresenta um aumento para todas as manganitas h-RMnO₃ à medida que a pressão aumenta. Em todo o intervalo de pressão estudado, constata-se que o h-ScMnO₃ aumenta seu ângulo de *tilting* em 9,18 %

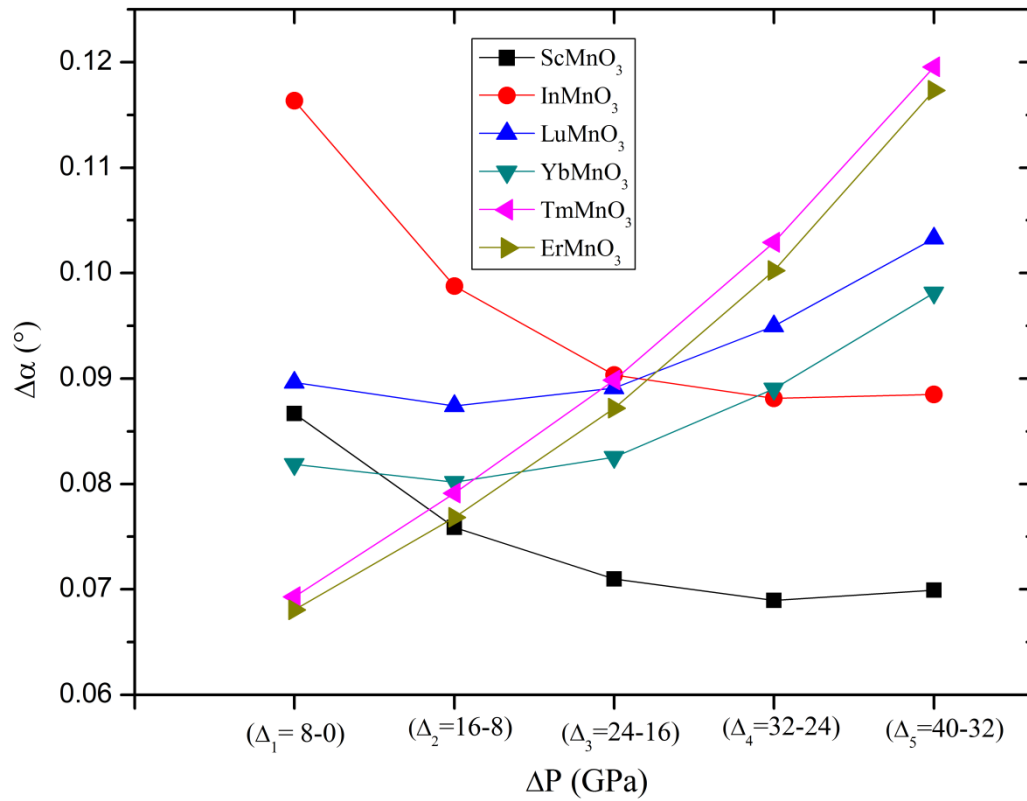
enquanto o h-InMnO₃ aumentou em 13,11 %, as demais manganitas aumentaram entre 11 % e 12 %.

Figura 24 – Evolução do ângulo de *apical tilting* em função da pressão hidrostática para as manganitas h-RMnO₃.



Pode-se notar que cada variação média é aumentada ou diminuída à medida que a pressão cresce dependendo da manganita e do intervalo de pressão analisado. A variação do ângulo de *tilting* ($\Delta\alpha$) para cada manganita em função da variação da pressão a cada 8 GPa (Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 , Δ_5) até atingir 40 GPa são mostradas na figura 25. Foi observado que o h-TmMnO₃ e o h-ErMnO₃ ambos aumentam o seu ângulo de *tilting* com uma taxa sempre crescente, enquanto que o h-ScMnO₃ e o h-InMnO₃ ambos aumentam o ângulo de *tilting*, porém com uma taxa sempre decrescente. As outras manganitas, h-LuMnO₃ e h-YbMnO₃ variam muito pouco suas taxas, decrescendo nos primeiros 16 GPa (Δ_1 e Δ_2) e aumentando nos intervalos seguintes de pressão (Δ_3 , Δ_4 e Δ_5).

Figura 25 – Variação do ângulo de *tilting* ($\Delta\alpha$) em função da variação da pressão hidrostática (ΔP) a cada cinco intervalos de 8 GPa ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5$) para as manganitas h-RMnO₃.



O aumento do ângulo de *tilting* da bipirâmide MnO₅ sob efeito da pressão hidrostática na família de manganitas, deve refletir no aumento da polarização elétrica desses materiais. Essa ideia é corroborada com os resultados dos cálculos de polarização elétrica realizado em simulações com a DFT [28] para o caso das RMnO₃ (R = Ho – Lu).

4.3 Fase paraelétrica

A fase paraelétrica (PE) introduzida e discutida brevemente no capítulo 2 é bastante controversa mesmo do ponto de vista experimental para as manganitas h-RMnO₃. Como mostrado anteriormente, algumas dificuldades são enfrentadas em sua sintetização e na determinação de propriedades estruturais, tendo poucos trabalhos na literatura e maioria dos que existem são apenas com um membro da família de manganitas não estudado aqui, o YMnO₃. Faz-se necessário conhecer mais sobre essa fase na família de manganitas h-RMnO₃.

A fase PE é centrossimétrica nas manganitas h-RMnO₃ e surge em altas temperaturas ($T > 1240$ K, no caso do YMnO₃) com grupo espacial P63/mmc. A célula unitária na fase PE possui dez átomos, sendo que apenas quatro átomos são cristalograficamente inequivalentes:

R, Mn, O1 e O2. Desses, a única posição variável é a coordenada z de um dos átomos de oxigênio, que nesse caso foi rotulado como O1, os demais átomos têm posições fixa por simetria. Os ângulos de *tilting* estudados na fase FE na seção 4.2.1.3 e visualizados na figura 16 desaparecem na fase PE.

Uma análise a respeito da mudança na posição variável da coordenada z do O1 encontrada neste trabalho para h-RMnO_3 é mostrada tabela 5. Os cálculos apontam que a coordenada z do O1 cresce à medida que o raio iônico do átomo R aumenta. A única posição experimental encontrada para comparação é para o h-InMnO_3 [36].

Tabela 5 – Posição da coordenada fracionária z do O1 nas manganitas h-RMnO_3 na fase PE.

Material	Coordenada z do O1 neste trabalho	Experimental
h-ScMnO_3	0,0757	—
h-InMnO_3	0,0793	0,0871 [36]
h-LuMnO_3	0,0798	—
h-YbMnO_3	0,0806	—
h-TmMnO_3	0,0810	—
h-ErMnO_3	0,0815	—

Evidências experimentais mostram que a fase ferroelétrica com grupo espacial $P63/\text{cm}$ possui volume da célula unitária três vezes maior que o volume da fase paraelétrica com grupo espacial $P63/\text{mmc}$ [38]. Alguns trabalhos teóricos tratam das relações entre os parâmetros de rede das fases FE e PE. Nesses trabalhos, eles concluíram que os parâmetros de rede a e c da fase paraelétrica estão relacionados com os parâmetros de rede a e c da fase ferroelétrica através das relações [10]:

$$a_{PE} \cong a_{FE}/\sqrt{3} \quad (4.4)$$

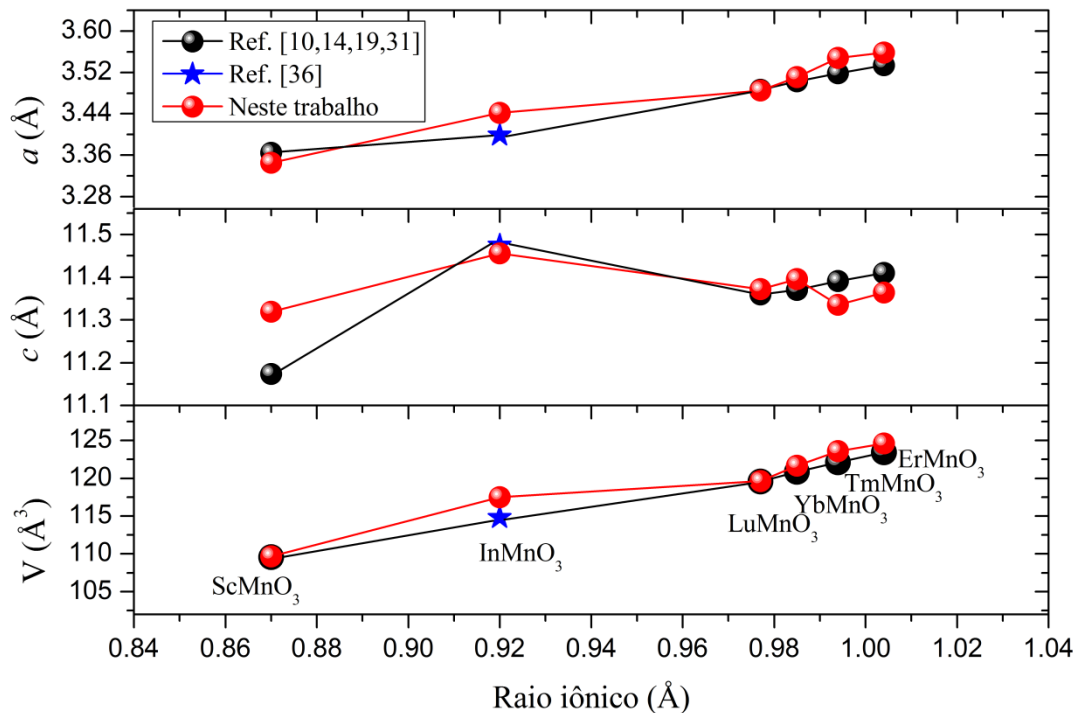
$$c_{PE} \cong c_{FE} \quad (4.5)$$

A partir das informações conhecidas dos parâmetros de rede na fase FE e através dessas relações entre os parâmetros de rede das fases FE e PE sugeridas pela literatura e descritas aqui é possível realizar cálculos atomísticos de várias propriedades dessas

manganitas na fase PE. Das manganitas estudadas neste trabalho apenas para o h-InMnO₃, há relatos experimentais acerca de suas propriedades estruturais na fase PE. Em vista disso, as posições atômicas experimentais do h-InMnO₃ [36] são usadas como dado de entrada para os cálculos e através de um processo de minimização da energia da rede, em cada manganita, pode-se fazer previsões das propriedades estruturais da fase PE para a família h-RMnO₃. Os mesmos potenciais interatômicos utilizados para determinar as propriedades na fase FE são utilizados nesta simulação na fase PE.

A figura 26 mostra os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária calculados para cada manganita h-RMnO₃ na fase PE em função do raio iônico do íon R³⁺. Comparação dos dados deste trabalho é realizada com os valores estimados através das equações 4.4 e 4.5 usando os dados da literatura [14,19,31] e também o resultado experimental para o h-InMnO₃ [36]. Pode-se perceber que os resultados obtidos neste trabalho estão em excelente concordância com os resultados estimados pelas equações e com o valor experimental observado no h-InMnO₃ [36]. Observou-se nestes cálculos que o parâmetro de rede a cresce à medida que raio iônico do íon R³⁺ aumenta. Por exemplo, entre h-ScMnO₃ e h-ErMnO₃ houve um aumento de 6,37 %. Porém, no parâmetro de rede c não houve mudanças significativas na evolução com o raio iônico.

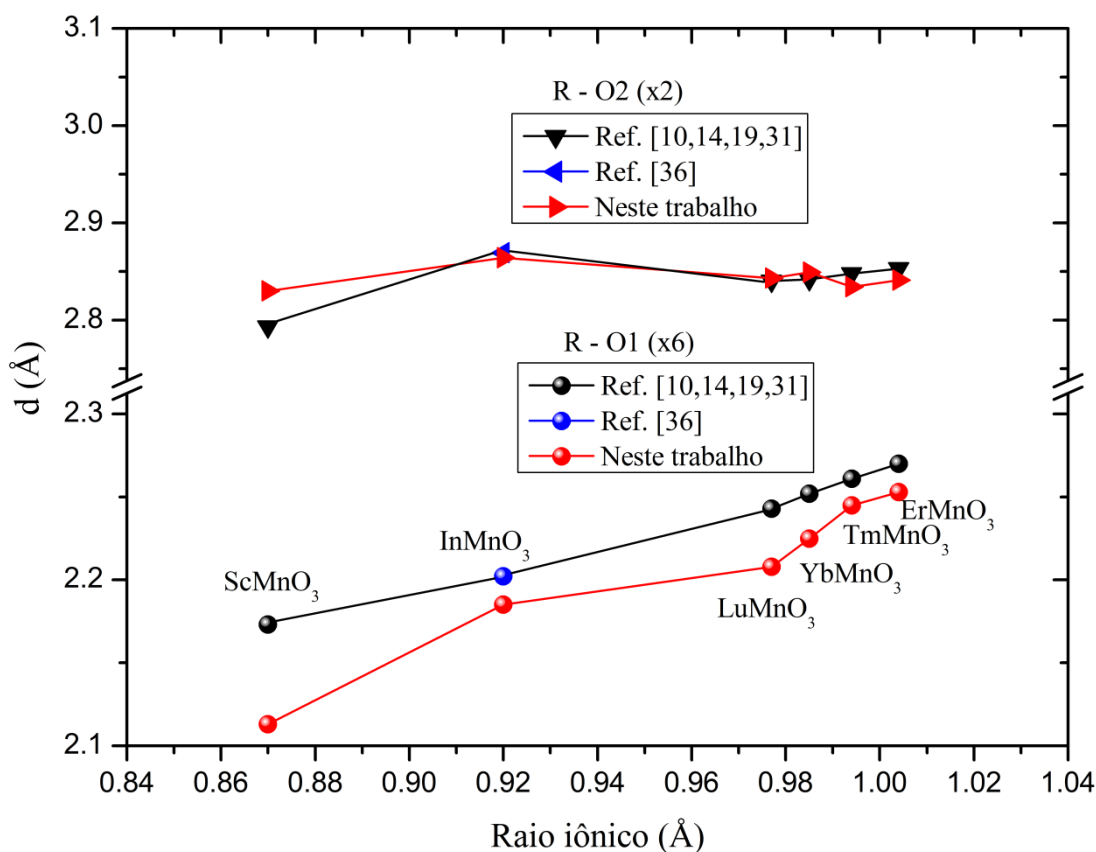
Figura 26 – Parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária para a família h-RMnO₃ na fase PE. Resultados obtidos neste trabalho são comparados com os valores estimados [10,14,19,31] e experimental [36].



Pode-se notar que há uma grande mudança no volume da célula unitária calculado nas manganitas h-RMnO₃ com o raio iônico do íon R³⁺ que pode ser visualizada na figura 26. Entre o h-ScMnO₃ e h-ErMnO₃ houve um aumento no volume da célula unitária de aproximadamente 13,59 %.

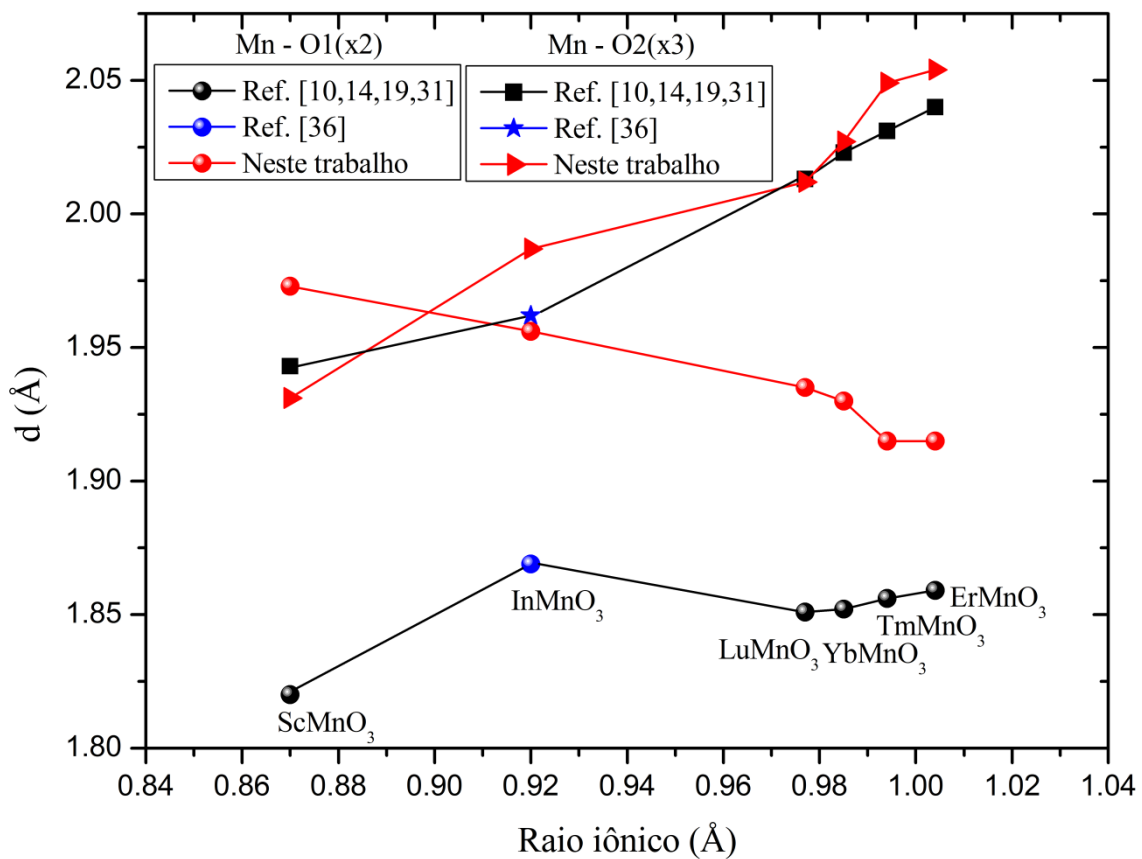
As distâncias interatômicas na vizinhança do átomo R na fase PE são descritas por ligações planares R – O1 (x6) e *apicals* R – O2 (x2), onde os termos entre parênteses são o número de distâncias equivalentes. Por tanto, oito ligações caracterizam a estrutura local da vizinhança átomo R na fase PE. A figura 27 mostra as distâncias interatômicas na vizinhança do átomo R em função do raio iônico calculadas neste trabalho e comparadas com as distâncias interatômicas estimadas [10,14,19,31] e experimental [36] para o h-InMnO₃ na fase PE. Foi observado que as distâncias *apicals* R – O2 (x2) são bem maiores que as distâncias planares R – O1 (x6). Além disso, é possível perceber que as distâncias *apicals* ao átomo R não muda muito com o aumento do raio iônico, enquanto que as distâncias planares crescem à medida que o raio iônico do íon R³⁺ aumenta.

Figura 27 – Comportamento das distâncias interatômicas planares e *apicals* na estrutura local do átomo R nas manganitas h-RMnO₃ na fase PE [10,14,19,31,36].



As distâncias interatômicas na vizinhança do átomo de Mn na fase PE possuem ligações *apicals* Mn – O1 (x2) e planares Mn – O2 (x3), novamente, os termos entre parênteses significam o número de distâncias equivalentes. A figura 28 mostra o comportamento das distâncias *apicals* e planares na vizinhança do Mn com o raio iônico para as manganitas h-RMnO₃ na fase PE. Para as distâncias Mn – O2 (x3) verifica-se que elas aumentam com o raio iônico do átomo R e o resultado calculado está bem próximo ao estimado [10,14,19,31] e está em boa concordância com o experimental [36]. Porém, as distâncias Mn – O1 (x2) calculadas neste trabalho apresentam um comportamento que diminui à medida que o raio iônico cresce diferentemente do comportamento estimado [10,14,19,31] para a família.

Figura 28 – Comparação entre os valores estimados [10,14,19,31], experimental [36] e calculados neste trabalho das distâncias Mn – O1 (x2) e Mn – O2 (x3) na fase PE das manganitas h-RMnO₃.



4.4 Simulação de defeitos trivalentes no h-LuMnO₃

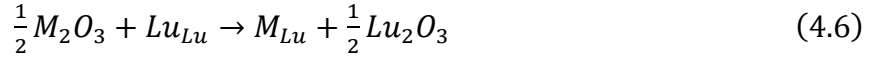
Os defeitos extrínsecos causados no h-LuMnO₃ por íons trivalentes, entre eles, metais (Al, Cr, Ga e Fe) e terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd, La) são estudados nos sítios dos átomos Mn, Lu1 e Lu2. Para todas as simulações dos defeitos, o método de duas regiões também conhecido como método de *Mott-Littleton* [51] descrito na seção 3.5.1 foi aplicado. Neste caso, não foi necessário usar mecanismos de compensação de carga para estudar esses defeitos, uma vez que os dopantes inseridos e os sítios do Lu e Mn são todos trivalentes.

Com o método de *Mott Littleton* é necessário definir raios distintos para cada uma das regiões (região 1 e região 2) na vizinhança do defeito. É preciso definir os valores para esses raios de cada região de modo que o tempo de cálculo seja o menor possível. Por isso, é necessário realizar testes de convergência para checar se a energia do defeito está estabilizada e o resultado apresentado é apropriado levando em conta a metodologia utilizada, ou seja, se ao aumentar os raios das regiões 1 e 2 não há uma alteração significativa na energia dos defeitos. Isso ajuda reduzir o custo computacional evitando assim a realização de cálculos de forma desnecessária, garantindo uma boa confiabilidade dos cálculos. Esses testes foram realizados com sucesso, calculando a energia do defeito em função do raio da região 1 e 2. Baseados nessa análise, os raios adotados foram de 18 Å para região 1 e 28 Å para a região 2 que foram considerados valores bastante satisfatórios.

4.4.1 Energia de solução dos defeitos

As energias de soluções são calculadas levando em consideração as energias das redes dos óxidos precursores que formam o material, a energia da rede do óxido do defeito e a energia do defeito. Os esquemas de incorporação dos defeitos são calculados de forma separada para cada sítio cristalográfico (Lu e Mn), onde são detalhadas as equações de reação envolvendo todos os termos importantes para a formação do material e a equação para a energia de solução. A energia de solução, energia das redes e energia dos defeitos, apresentam relevantes contribuições para a análise do estudo dos defeitos no h-LuMnO₃. Pode-se associar a energia de solução com o raio iônico do dopante em cada sítio cristalográfico e obter a energia de solução que irá nos fornecer informações sobre qual é o sítio energeticamente mais favorável para a formação do defeito.

Os esquemas de incorporação dos defeitos estudados no sítio dos íons Lu^{3+} são dados na fórmula de reação abaixo: (M representa o íon dopante):

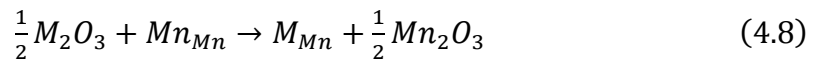


A energia de solução dos defeitos nos sítios dos íons Lu^{3+} associada à equação (4.4) é dada por:

$$E_{sol} = E_{def}(M_{Lu}) + \frac{1}{2}E_{rede}(Lu_2O_3) - \frac{1}{2}E_{rede}(M_2O_3) \quad (4.7)$$

onde E_{sol} é a energia de solução do defeito, E_{def} é a energia de formação dos defeitos e E_{rede} são as energias da rede do óxido precursor e a energia do óxido do dopante.

Para a incorporação no sítio do Mn^{3+} , o esquema de reação é representado pela a abaixo:

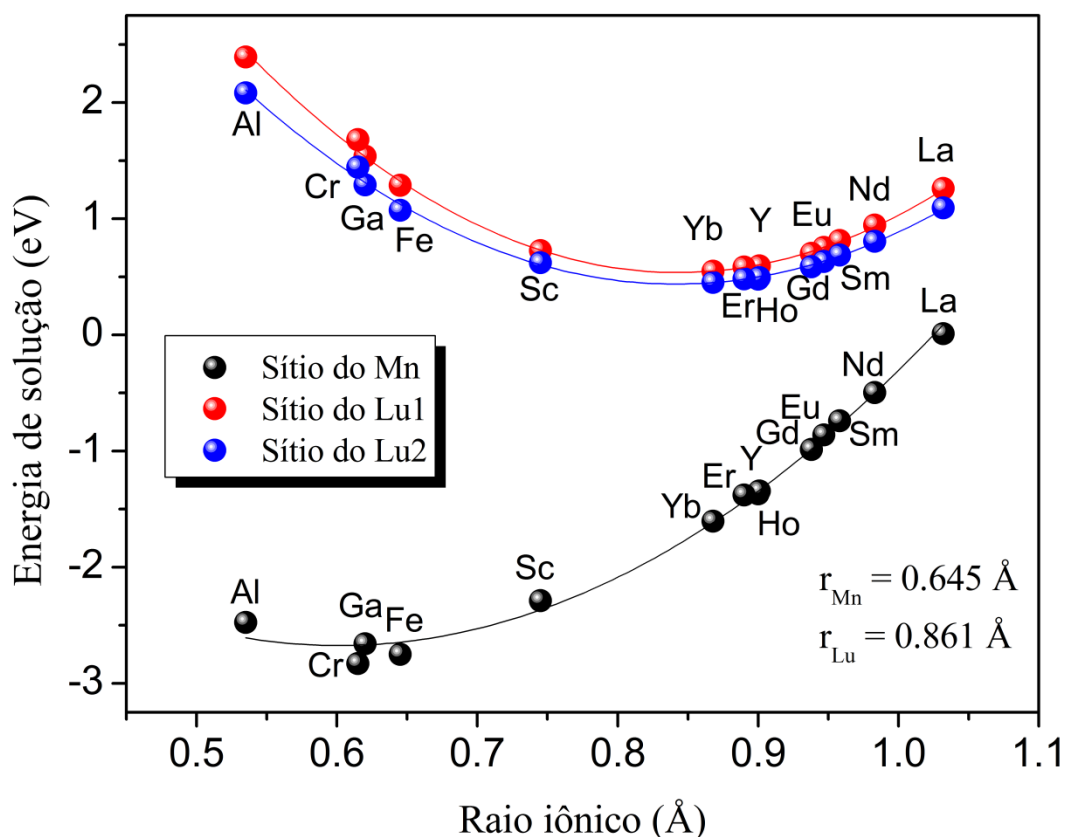


A energia de solução dos defeitos associada à equação (4.8) é calculada por:

$$E_{sol} = E_{def}(M_{Mn}) + \frac{1}{2}E_{rede}(Mn_2O_3) - \frac{1}{2}E_{rede}(M_2O_3) \quad (4.9)$$

Usando as equações (4.7) e (4.9) calcula-se a energia de solução devido à incorporação do dopante M^{3+} na estrutura do h-LuMnO₃. A figura 29 mostra a energia de solução calculada nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 em função do raio iônico dos dopantes trivalentes (metais: Al, Cr, Ga e Fe) e (terras raras: Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd, La) no composto h-LuMnO₃. Pode-se notar que a substituição dos dopantes no sítio do Mn é energeticamente mais favorável que no sítio do Lu, uma vez que a energia de solução é menor quando os dopantes são incorporados no sítio do Mn do que no sítio do Lu. É possível perceber que esse sítio é o preferido de todos os dopantes independentemente de qual grupo de dopante esteja sendo inserido se comparado ao sítio do Lu.

Figura 29 – Energia de solução calculada nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 em função do raio iônico dos dopantes trivalentes na manganita h-LuMnO₃.



Para a dopagem no sítio do Mn, observa-se que os metais Al, Cr, Ga e Fe possuem uma energia de solução menor que a energia de solução dos terras raras Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La. Isso significa que nesse sítio é mais fácil inserir qualquer um dos metais de transição estudados do que os terras raras. Entretanto, fenômeno oposto acontece para a dopagem nos sítios do Lu1 e Lu2. Nesses sítios, os dopantes terras raras são energeticamente mais favoráveis que os metais. Pequena diferença na energia de solução separa os sítios Lu1 e Lu2 para todos os dopantes, porém nota-se que o sítio do Lu2 é mais favorável que o sítio do Lu1.

Esses resultados demonstram que há uma relação entre o tamanho do íon dopante e o sítio energeticamente mais favorável. No sítio do Mn, dopantes com o raio iônico menor têm as menores energias de solução, enquanto que nos sítios do Lu os dopantes que possuem raios iônicos maiores têm energias de soluções menores. Entretanto, o tamanho do íon dopante inserido na estrutura não deve ser o único fator determinante para a preferência pelo sítio do Mn ou pelo sítio do Lu.

Para efeito de comparação, resultados similares a este foram encontrados em alguns trabalhos teóricos para outras manganitas hexagonais como o HoMnO_3 e o YMnO_3 [32,33,35], em que a preferência do sítio do Mn também foi encontrada. Alguns trabalhos experimentais estudaram a dopagem do Fe^{3+} no sítio do Mn no composto h- LuMnO_3 [24,25] cuja sintetização em várias concentrações foram obtidas com sucesso. Os altos valores da energia de solução encontrada em todos os íons trivalentes estudados neste trabalho nos sítios do Lu é um indicativo de que eles são de difícil incorporação ou tem um baixo limite de solubilidade para incorporação nesse sítio. Um trabalho usando simulação atomística clássica em YMnO_3 [32] mostrou que os sítios do Y1 e Y2 quando dopados com íons trivalentes possuem alta energia de solução, conclusão similar ao que foi encontrado neste trabalho para o sítio do Lu.

4.4.2 Distorção local na vizinhança do defeito

A incorporação de dopantes nas estruturas cristalinas, em geral, induz distorções em regiões próximas aos sítios onde o defeito foi inserido. Isso pode ter efeito em várias propriedades físicas dos sistemas em estudo. Em vista disso, uma análise detalhada das mudanças nas estruturas locais nos três sítios do h- LuMnO_3 após o processo de dopagem comparada com as estruturas puras, foi realizada com todos os dopantes anteriormente mencionados.

A tabela 6 mostra as mudanças percentuais nas distâncias interatômicas entre o Mn e os oxigênios *apicals* e planares da bipirâmide MnO_5 do h- LuMnO_3 , causadas devido à incorporação de dopantes trivalentes no sítio do Mn em relação ao sistema puro. Os valores percentuais positivos nessa tabela indicam que houve um aumento nas distâncias interatômicas após a inserção dos defeitos, enquanto que os valores percentuais negativos indicam uma diminuição nas distâncias interatômicas. Os valores entre parênteses nessa tabela devem ser interpretados como o número de distâncias equivalentes na referida ligação. É possível perceber que a incorporação de dopantes trivalentes induziram grandes distorções na estrutura local da bipirâmide trigonal MnO_5 e que essas distorções foram ficando cada vez mais evidentes à medida que o raio iônico dos dopantes aumenta. Os resultados da dopagem no sítio do Mn mostraram que a distância entre o dopante M^{3+} e todos os oxigênios (O1, O2,

O3 e O4) diminui quando ocorre a dopagem com metal de transição (Al, Cr, Ga e Fe), enquanto que essas distâncias aumentam quando a dopagem é feita com terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La).

Tabela 6 – Mudanças das distâncias interatômicas (em %) devido à incorporação dos dopantes trivalentes (M^{3+}) no sítio Mn em relação ao sistema puro em $h\text{-LuMnO}_3$.

	Sítio do Mn			
	M–O1(x1)	M–O2(x1)	M–O3(x1)	M–O4(x2)
Al	-3,28	-5,97	-7,64	-6,78
Cr	-2,07	-4,73	-5,66	-4,86
Ga	-7,74	-3,61	-4,98	-4,08
Fe	-0,12	-3,00	-4,07	-3,19
Sc	4,17	0,93	0,05	1,03
Yb	8,87	5,21	4,88	5,93
Er	10,00	6,25	5,92	6,99
Y	10,06	6,30	5,97	7,05
Ho	10,15	6,39	6,01	7,09
Gd	11,81	7,89	7,61	8,71
Eu	12,35	8,39	8,12	9,23
Sm	12,84	8,84	8,61	9,72
Nd	13,83	9,73	9,56	10,69
La	15,71	11,46	11,40	12,53

Esse comportamento pode ser explicado devido à diferença de raio iônico dos dopantes e do íon Mn^{3+} . Os metais de transição aqui estudados possuem um raio iônico menor que o raio iônico do íon de Mn^{3+} , isso provocou uma diminuição nas distâncias interatômicas da bipirâmide MnO_5 . Por outro lado, os metais terras raras possuem um raio iônico maior que o raio iônico do íon de Mn^{3+} causando uma elongação da bipirâmide MnO_5 . Portanto, como

foi mostrada na figura 29 a incorporação de terras raras leva a um alto custo energético quando comparado com a energia de solução dos metais de transição estudados.

Alguns trabalhos da literatura estudaram o comportamento e a relação entre as distâncias interatômicas, as interações magnéticas entre os íons de Mn^{3+} e a temperatura de Néel de outras manganitas que são comparadas com os resultados deste trabalho. As distâncias interatômicas planares $\text{Mn} - \text{O3}$ e $\text{Mn} - \text{O4}$ observadas no h-ScMnO_3 em comparação com o h-YMnO_3 são apontadas como um dos fatores que podem explicar porque a temperatura de Néel do h-ScMnO_3 ($T_N = 129 \text{ K}$) é mais alta que a temperatura de Néel do h-YMnO_3 ($T_N = 70 \text{ K}$) [65]. Esses trabalhos assumem que a diminuição das distâncias $\text{Mn} - \text{O3}$ e $\text{Mn} - \text{O4}$ pode levar às mudanças das interações de troca e causar um aumento na T_N .

Foi observado que na dopagem do íon de Fe^{3+} no sítio do Mn houve um aumento na T_N do h-LuMnO_3 [24,25,66] e associado a isso uma diminuição das distâncias $\text{Mn} - \text{O3}$ e $\text{Mn} - \text{O4}$ após a dopagem. Como mostrado na tabela 6, as distâncias interatômicas planares $\text{M} - \text{O3}$ e $\text{M} - \text{O4}$ (com $\text{M} = \text{Al, Cr, Ga e Fe}$) decrescem em relação às distâncias do $\text{Mn} - \text{O3}$ e $\text{Mn} - \text{O4}$ do sistema puro. Devido a essas evidências dadas pela literatura e os resultados aqui encontrados, pode-se sugerir que a diminuição dessas distâncias causadas pela incorporação desses metais no h-LuMnO_3 podem contribuir para um aumento na T_N do composto dopado.

A tabela 7 mostra as mudanças percentuais calculadas nas distâncias interatômicas entre os dopantes e os oxigênios nos sítios do Lu1 e Lu2, devido à incorporação de íons trivalentes quando comparadas com as distâncias do h-LuMnO_3 puro. Da mesma forma, como já mencionado anteriormente, no sítio do Mn, os valores percentuais positivos nessa tabela representam o aumento das distâncias interatômicas após a dopagem, os valores negativos representam a diminuição dessas distâncias e os valores entre parênteses são o número de distâncias equivalentes. As incorporações dos metais provocaram uma diminuição nas distâncias interatômicas entre os dopantes e os oxigênios equatoriais (O1 e O2) em ambos os sítios Lu1 e Lu2. Uma conclusão similar pode ser obtida entre as ligações mais longas $\text{M} - \text{O3}$ (quinta coluna) e $\text{M} - \text{O4}$ (nona coluna) que estão ao longo do eixo c . Entretanto, para as ligações mais curtas $\text{M} - \text{O3}$ (quarta coluna) e $\text{M} - \text{O4}$ (oitava coluna) que também ficam ao longo do eixo c tiveram as suas distâncias interatômicas expressivamente aumentadas.

Tabela 7 – Mudanças das distâncias interatômicas (em %) para a incorporação dos dopantes trivalentes (M^{3+}) nos sítios do Lu1 e Lu2 em relação ao sistema puro no $h\text{-LuMnO}_3$.

Dopantes trivalentes	Sítio do Lu1				Sítio do Lu2			
	M-O1 (x3)	M-O2 (x3)	M-O3 (x1)	M-O3 (x1)	M-O1 (x3)	M-O2 (x3)	M-O4 (x1)	M-O4 (x1)
Al	-12,48	-4,29	16,75	-2,54	-9,74	-10,23	31,41	-1,46
Cr	-10,90	-1,73	13,32	-2,62	-7,85	-8,36	30,04	-1,86
Ga	-8,85	-3,35	9,48	-1,50	-7,47	-7,81	29,04	-1,10
Fe	-8,04	-2,37	8,67	-1,53	-6,60	-6,94	28,03	-2,14
Sc	-3,31	-0,18	4,07	-0,80	-2,84	-2,87	17,08	-1,93
Yb	0,86	3,22	5,32	-1,40	1,69	1,47	10,88	-2,49
Er	1,75	3,89	5,67	-1,56	2,62	2,30	10,33	-2,82
Y	1,79	3,91	5,66	-1,57	2,66	2,34	10,26	-2,84
Ho	1,83	3,92	5,64	-1,54	2,68	2,37	10,22	-2,82
Gd	3,12	5,02	6,41	-1,88	4,10	3,64	9,96	-3,50
Eu	3,54	5,37	6,67	-1,99	4,54	4,04	9,97	-3,75
Sm	3,92	5,72	6,94	-2,10	4,97	4,42	10,05	-3,99
Nd	4,68	6,40	7,49	-2,32	5,80	5,16	10,25	-4,49
La	6,13	7,71	8,56	-2,76	7,36	6,59	10,81	-5,50

Os efeitos da incorporação dos íons terras raras dopados nos sítios do Lu1 e do Lu2 tiveram grandes diferenças em relação à dopagem com os metais. As principais diferenças foram que as distâncias M – O1 e M – O2 tiveram uma elongação ao invés de contração e os efeitos da elongação nas distâncias M – O3 e M – O4 são menores. A alta deformação nas distâncias M – O4 quando dopadas no sítio de Lu2 é maior que as distâncias M – O3.

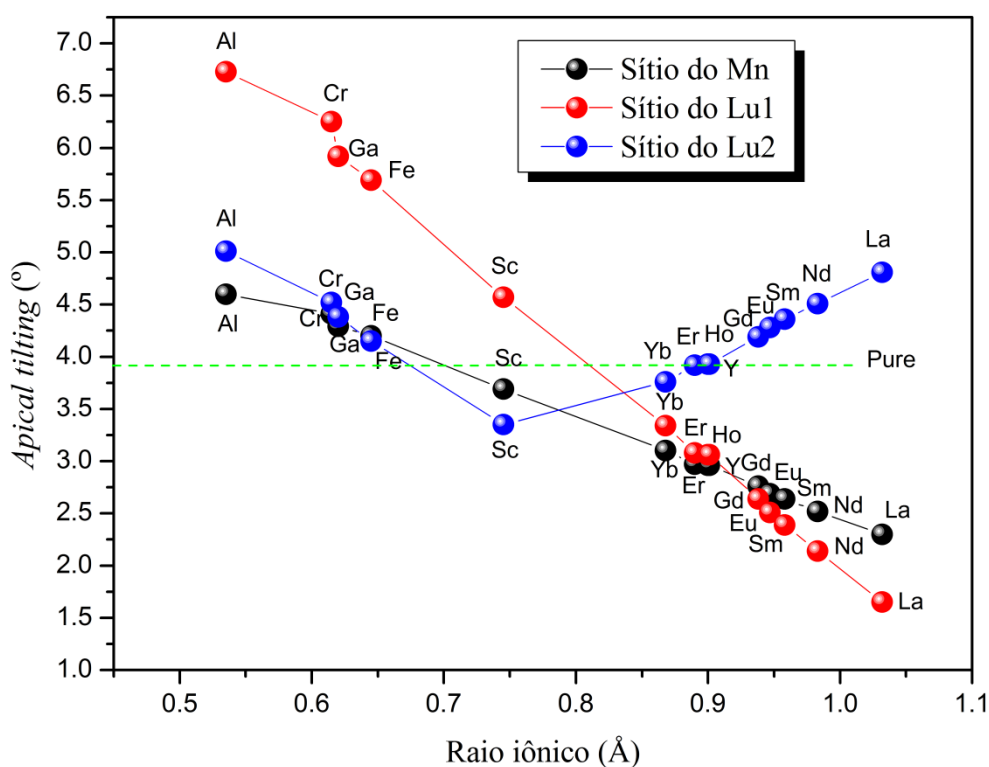
As mudanças mais significativas para os dopantes metais e terras raras nos sítios do Lu1 e do Lu2 são a elongação das distâncias M – O3 e M – O4 paralelas ao eixo c , isso pode produzir mudanças na distorção ferroelétrica já que a polarização ferroelétrica no material puro é observada ao longo do eixo c .

4.4.3 Efeitos da dopagem na distorção ferroelétrica

O h-LuMnO₃ possui um movimento assimétrico de íons de Lu³⁺ ao longo do eixo cristalográfico *c* de suas posições correspondentes na estrutura centrossimétrica em altas temperaturas [19,9]. Esse movimento produz uma distorção na rede cristalina do h-LuMnO₃ na fase ferroelétrica observada no ângulo de *apical tilting* da bipirâmide MnO₅, como mostrado na figura 16 da seção 4.2.1.3, onde foi definido como calcular esse ângulo. Experimentalmente o ângulo de *apical tilting* no composto h-LuMnO₃, a temperatura ambiente, é de aproximadamente 4° e se reduz a zero quando o h-LuMnO₃ muda para a fase paraelétrica [9]. Uma grande questão que até agora não é bem conhecida pela literatura é o que acontece quando nessa estrutura são inseridos dopantes de várias naturezas com diferentes raios iônicos, isto é, qual é a influência da dopagem nas propriedades de distorção ferroelétrica do composto.

A figura 30 mostra os resultados do cálculo atomístico do *apical tilting* na bipirâmide MnO₅ em função do raio iônico dos dopantes nos sítios do Mn, do Lu1 e do Lu2 na manganita h-LuMnO₃. Pode-se observar que para o sistema puro o ângulo de *apical tilting* calculado é de 3,88°, que está em boa concordância com o valor experimental [9].

Figura 30 – *Apical tilting* da bipirâmide MnO₅ nos sítios do Mn, Lu1 e Lu2 na manganita h-LuMnO₃ dopada com os metais (Al,Cr, Ga, Fe) e com terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd, La).



Após a dopagem com os metais trivalentes (Al, Cr, Ga, Fe) em todos os sítios (Mn, Lu1 e Lu2), verificou-se que o *apical tilting* aumenta se comparado ao sistema puro antes da dopagem. Isso provoca um aumento na distorção ferroelétrica do composto. Por outro lado, a incorporação com íons terras raras nos sítios do Mn ou do Lu1 há um decréscimo do ângulo de *tilting*, isto é, uma supressão na distorção ferroelétrica. Porém, um comportamento oposto foi obtido para a dopagem dos terras raras no sítio do Lu2.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo da família de manganitas $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc}$) via simulação atomística clássica. Através deste, foi obtido um conjunto de potenciais interatômicos que permitiu estudar a fase ferroelétrica e a fase paraelétrica desses compostos. Para a fase ferroelétrica, investigou-se a influência da pressão química e hidrostática nas propriedades estruturais e de distorção ferroelétrica. Além disso, cálculos de defeitos trivalentes no $h\text{-LuMnO}_3$ foram realizados. Nesse composto, investigou-se a dopagem de metais de transição e terras raras em diferentes sítios cristalográficos (Mn, Lu1 e Lu2). As comparações entre resultados calculados e experimentais mostram que os potenciais obtidos descreveram de forma satisfatória a estrutura cristalina dos compostos $h\text{-RMnO}_3$, além da estrutura dos seus óxidos precursores.

Um aumento em ambos os parâmetros de rede a e c para todas as manganitas $h\text{-RMnO}_3$ foi encontrado à medida que o raio iônico do íon R^{3+} aumenta. O parâmetro de rede a aumentou 5,76 % do $h\text{-ScMnO}_3$ para o $h\text{-ErMnO}_3$, enquanto que para essas mesmas manganitas o parâmetro de rede c aumentou 2,61 %. Portanto, a taxa de crescimento do parâmetro de rede c representa um pouco menos da metade do crescimento do parâmetro de rede a . Em vista disso, conclui-se que o efeito de pressão química é mais perceptível ao longo do plano ab do que ao longo do eixo c .

A pressão química também é investigada no volume da célula unitária e da razão c/a para toda a família $h\text{-RMnO}_3$. Ambas as propriedades estão bem próximos em relação aos resultados da literatura [6,29,31]. O volume calculado cresceu 14,75 % quando comparamos a manganita cujo íon R^{3+} possui menor raio iônico ($h\text{-ScMnO}_3$) com a manganita de maior raio iônico ($h\text{-ErMnO}_3$). Por outro lado, o efeito da pressão química na razão c/a diminui à medida que o raio iônico aumenta. Essa diminuição na razão c/a entre $h\text{-ScMnO}_3$ e o $h\text{-ErMnO}_3$ é de aproximadamente 2,96 %. Portanto, o crescimento do parâmetro de rede a em $h\text{-RMnO}_3$ é o grande responsável pelo aumento de volume na família.

A evolução das distâncias interatômicas do Mn com os oxigênios *apicals* (O1 e O2) com o raio iônico foram calculadas. Houve uma redução na distância Mn – O1 de 1,66 % do $h\text{-ScMnO}_3$ até o $h\text{-LuMnO}_3$ e um aumento de 0,20 % para a distância Mn – O2. Do $h\text{-LuMnO}_3$ até o $h\text{-ErMnO}_3$, a distância Mn – O1 decresce em torno de 4,94 % e a distância Mn – O2 aumenta 4,04 %. As distâncias interatômicas do Mn com os oxigênios planares O3 e O4 também foram calculadas em função do raio iônico. Em ambos os casos, há um aumento

significativo das distâncias interatômicas (Mn – O3 aumentou 5,10 % e Mn – O4 4,90 % do h-ScMnO₃ até o h-ErMnO₃). Com isso, conclui-se que a distância média do manganês para os oxigênios no plano *ab* aumenta em função do raio iônico do íon R³⁺. Existem evidências de que as distâncias Mn – O3 e Mn – O4 estão diretamente relacionadas com as interações magnéticas dos compostos [62]. Pode-se, inferir que devido a isso haja uma diminuição da temperatura de Néel (T_N) na família h-RMnO₃ com o aumento da pressão química. De fato, o h-ScMnO₃ (composto com o menor raio iônico do íon R³⁺) é o membro da família que foi identificado como aquele de maior T_N.

No sítio R1 todas as distâncias interatômicas R1 – O1, R1 – O2 e R1 – O3 aumentaram seu comprimento com o aumento do raio iônico. O sítio R2 apresentou um comportamento similar ao obtido no caso do sítio R1. Conclui-se aqui que tanto as distâncias entre R1 ou R2 e seus oxigênios (*apicals* e *planares*) contribuem para a expansão da célula unitária do material.

O efeito da pressão hidrostática proporciona uma diminuição em ambos os parâmetros de rede (*a* e *c*) de 0 a 40 GPa. Para o parâmetro de rede *a*, o h-ScMnO₃ teve a menor redução percentual (3,43 %) e o h-ErMnO₃ apresentou a maior redução nesse mesmo intervalo de pressão, reduzindo aproximadamente de 4,02 %. Contudo, para o parâmetro de rede *c*, a manganita que apresentou a menor diminuição no intervalo estudado foi o h-TmMnO₃ (3,56 %) e aquela que teve a maior redução foi o h-InMnO₃ (4,05 %). Observou-se também que houve uma redução expressiva no volume da célula entre 0 GPa e 40GPa. O h-ScMnO₃ foi o material que teve uma redução de 10,21 %, enquanto que as demais manganitas reduziram o seu volume ainda mais, com reduções próximas a 12 %.

Foi verificada uma diminuição de todas as distâncias interatômicas do Mn com os oxigênios em toda a série de manganitas à medida que a pressão hidrostática aumenta. Observou-se também que quanto menor o raio iônico do íon R³⁺ da manganita, menor foi o percentual de redução nas distâncias. Essa redução nas distâncias planares na vizinhança do Mn sugere que isso pode levar ao aumento na T_N dos materiais.

A pressão hidrostática provocou um aumento no ângulo do *apical tilting* para todas as manganitas h-RMnO₃. O h-ScMnO₃ e h-InMnO₃ aumentaram esse ângulo no intervalo de 0 e 40 GPa em 9,18 % e 13,11 %, respectivamente. As demais manganitas aumentaram entre 11 % e 12 %. O aumento desse ângulo é importante para compreensão da ferroeletricidade do sistema, pois é um indicativo de mudança na polarização elétrica no material. Assim, infere-se deste trabalho que o aumento da pressão hidrostática na família h-RMnO₃ leva a um aumento

na polarização elétrica destes materiais. Esse resultado está em concordância com os obtidos para os membros RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho-Lu}$) via DFT [28].

Os parâmetros rede (a e c) e o volume da célula unitária calculada para cada manganita h-RMnO_3 na fase PE foram estimados através de relações teóricas [10] e baseados em dados da literatura [14,19,31]. Os resultados dos cálculos mostraram que concordam bem com o experimental do h-InMnO_3 [36]. Pode-se verificar que o parâmetro de rede a cresce à medida que o raio iônico do átomo R aumenta. Porém, no parâmetro de rede c não houve mudanças significativas. O volume da célula unitária aumentou em 13,59 % do h-ScMnO_3 ao h-ErMnO_3 . Todos esses são importantes resultados acerca da fase PE dessa família de compostos que pouco se conhece na literatura.

Ainda para a fase PE foi observado que as distâncias $\text{R} - \text{O}_2$ (x2) são bem maiores que as distâncias $\text{R} - \text{O}_1$ (x6). Além disso, foi possível verificar que as distâncias $\text{R} - \text{O}_2$ não muda muito com o aumento do raio iônico, enquanto que as distâncias $\text{R} - \text{O}_1$ cresce à medida que esse raio iônico aumenta. Por outro lado, as distâncias $\text{Mn} - \text{O}_2$ (x3) aumenta com raio iônico do átomo R. Toda essa análise está em concordância com as relações dos parâmetros de rede da fase FE e com o único resultado experimental [36]. Porém, as distâncias $\text{Mn} - \text{O}_1$ (x2) encontradas neste trabalho tem um comportamento que diminui com o raio iônico o que é diferente do comportamento estimado para a família. Foram feitas previsões acerca da coordenada z do O_1 que mostra um crescimento desta à medida que o raio iônico do átomo R aumenta.

No estudo da dopagem do composto h-LuMnO_3 com íons trivalentes do tipo metais de transição (Al, Cr, Ga e Fe) e terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd, La), os cálculos mostraram que todos os dopantes preferem ser incorporados no sítio do Mn que no sítio do Lu, uma vez que a energia de solução no sítio do Mn é menor, portanto, esse sítio é energeticamente mais favorável. Os dopantes do tipo metais de transição (Al, Cr, Ga e Fe) possuem uma energia de solução menor que os terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) quando inseridos no sítio do Mn. Entretanto, a dopagem nos sítios do Lu1 e Lu2 com terras raras são energeticamente mais favoráveis que os metais.

O efeito da dopagem nas distâncias entre o dopante M^{3+} e os oxigênios no sítio do Mn provoca uma redução da distância quando os dopantes são os metais de transição (Al, Cr, Ga e Fe). Por outro lado, essas distâncias aumentam quando a dopagem é feita com os terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La). Sugere-se que a diminuição dessas distâncias

interatômicas causadas pela incorporação desses metais de transição podem contribuir para um aumento na T_N do h-LuMnO₃.

Uma diminuição nas distâncias interatômicas entre os dopantes e os oxigênios equatoriais (O1 e O2) e planares (O3 e O4) foi obtida quando a dopagem é realizada com metais de transição nos sítios do Lu1 do Lu2. Entretanto, para as ligações mais curtas M – O3 e M – O4 que também ficam ao longo do eixo c , ocorre um expressivo aumento. Os efeitos da incorporação dos íons terras raras nos sítios Lu1 e Lu2 corresponde a uma elongação nas distâncias M – O1 e Mn – O2. Verificou-se também que o efeito da elongação nas distâncias M – O3 e M – O4 é menor quando M é um metal de transição. Esses resultados indicam mudanças na distorção ferroelétrica do material, visto que a polarização elétrica do material é observada ao longo do eixo c .

As mudanças no ângulo do *apical tilting* investigada com a dopagem de vários íons trivalentes nos sítios de Mn, Lu1 e Lu2 do h-LuMnO₃, concluiu que o aumento ou diminuição desse ângulo refletem na distorção ferroelétrica do composto. O aumento do ângulo em relação ao sistema puro foi encontrado quando a dopagem é realizada pelos metais (Al, Cr, Ga e Fe) em todos os sítios (Mn, Lu1 e Lu2). A incorporação dos íons terras raras (Sc, Yb, Er, Y, Ho, Gd, Eu, Sm, Nd e La) em ambos os sítios Mn e Lu1, provocam uma diminuição desse ângulo, isto é, uma supressão na distorção ferroelétrica. Porém, para o sítio do Lu2 a dopagem com esses íons terras raras apresenta um aumento no ângulo quando comparado com o material puro.

REFERÊNCIAS

- [1] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759-765, 2006.
- [2] KHOMSKII, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 306, p. 1-8, 2006.
- [3] LORENZ, B. Hexagonal Manganites - (RMnO_3): Class (I) multiferroics with strong coupling of magnetism and ferroelectricity. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1-43, 2013.
- [4] WANG, Y. T.; LUO, C. W.; KOBAYASHI, T. Understanding multiferroic hexagonal manganites by static and ultrafast optical spectroscopy. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1-13, 2013.
- [5] STANDARD, E. C. et al. Magnons and crystal-field transitions in hexagonal RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er, Tm, Yb, Lu}$) single crystals. **Phys. Rev. B**, v. 85, p. 144422, 2012.
- [6] ZHOU, J. -S. et al. Hexagonal versus perovskite phase of manganite RMnO_3 ($\text{R} = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 014422, 2006.
- [7] DONG, S. et al. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. **Adv. Phys.**, v. 64, p. 519-626, 2015.
- [8] WANG, K. F.; LIU, J. -M.; REN, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. **Adv. Phys.**, v. 58, p. 321-448, 2009.
- [9] KATSUFUJI, T. et al. Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO_3 ($\text{R} = \text{Lu and Sc}$) and the effect of doping. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 134434, 2002.
- [10] LONKAI, T. et al. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 134108, 2004.
- [11] YEN, F. et al. Magnetic phase diagrams of multiferroic hexagonal RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er, Yb, Tm and Ho}$). **J. Mater. Res.**, v. 22, p. 2163-2173, 2007.

- [12] KOEHLER, W. C. et al. A note on the magnetic structures of rare earth manganese oxides. **Phys. Lett.**, v. 9, p. 93-95, 1964.
- [13] GHOSH, A. et al. A raman study of multiferroic LuMnO₃. **Solid State Sci.**, v. 11, p. 1639-1642, 2009.
- [14] GREEDAN, J. E. et al. Synthesis, Crystal structure, and Unusual Magnetic Properties of InMnO₃. **J. Solid State Chem.**, v. 116, p. 118-130, 1995.
- [15] FILIPPETTI, A.; HILL, N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 195120, 2002.
- [16] VAN AKEN, B. B. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. **Nature materials**, v. 3, p. 164-170, 2004.
- [17] CHO, D. -Y. et al. Ferroelectricity Driven by Y d⁰ -ness with Rehybridization in YMnO₃. **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 217601, 2007.
- [18] KIM, J. et al. Y–O hybridization in the ferroelectric transition of YMnO₃. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, p. 132901, 2009.
- [19] AHN, S.-J. et al. The covalent bonding interaction in the ferroelectric LuMnO₃. **J. Appl. Phys.**, v. 110, p. 084112, 2011.
- [20] OAK, M.-A.; LEE, J.-H.; JANG, H. M. Asymmetric Ho 5d-O 2 p hybridization as the origin of hexagonal ferroelectricity in multiferroic HoMnO₃. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 153106, 2011.
- [21] LIU, S. -H. et al. Structural transformation and charge transfer induced ferroelectricity and magnetism in annealed YMnO₃. **Aip Adv.**, v. 1, p. 032173, 2011.
- [22] SOTERO, W.; LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Analysis of the Mn - O and Y- O bonds in paraelectric and ferroelectric phase of magnetoelectric YMnO₃ from the first principles calculations. **J. Alloys Compd.** , v. 649, p. 285-290, 2015.
- [23] SOUSA, A. M. et al. Structural, bonding, and electronic properties of the hexagonal ferroelectric and paraelectric phases of LuMnO₃ compound: A density functional theory study. **J. Chem. Phys.**, v. 142, p. 074703, 2015.

- [24] GUO, L.; ZHOU, Z.; YUAN, H. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of Fe^{3+} -doped multiferroic hexagonal rare-earth manganates. **J. Alloys Compd.**, v. 616, p. 454-460, 2014.
- [25] LIN, J. G.; CHEN, Y. S.; HAN, T. C. Correlation of magnetic ordering and electric polarization in multiferroic $\text{LuMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). **J. Appl. Phys.**, v. 107, p. 09D902, 2010.
- [26] PARK, J. et al. Doping effects of multiferroic manganites $\text{YMn}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ru}, \text{and Zn}$). **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 064417, 2009.
- [27] PARK, J. et al. Doping dependence of spin-lattice coupling and two-dimensional ordering in multiferroic hexagonal $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 054428, 2010.
- [28] TAN, H. et al. Pressure and strain effects of hexagonal rare-earth manganites: a first-principles study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 28, p. 126002, 2016.
- [29] REN, C. Y. Atomic, electronic, and ferroelectric properties of manganite RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) in hexagonal and orthorhombic phases. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 125113, 2009.
- [30] GAO, P. et al. High-pressure structural stability of multiferroic hexagonal RMnO_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$). **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 224113, 2011.
- [31] UUSI-ESKO, K. et al. Characterization of RMnO_3 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy-Lu}$): High-pressure synthesized metastable perovskites and their hexagonal precursor phases. **Mater. Chem. Phys.**, v. 112, p. 1029-1034, 2008.
- [32] ZHANG, C. et al. Atomistic simulation of Y-site substitution in multiferroic h- YMnO_3 . **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 054104, 2011.
- [33] JIANG, N.; ZHANG, X. Atomistic simulation of Mn-site substitution in multiferroic h- YMnO_3 . **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 24, p. 235402, 2012.
- [34] JIANG, N. et al. Applying a new interatomic potential for the modelling of hexagonal and orthorhombic YMnO_3 . **J. Mater. Chem. C**, v. 3, p. 4787-4793, 2015.

- [35] JIANG, N.; ZHANG, X. Atomistic simulation study of defects in h-HoMnO₃. **J. Appl. Phys.**, v. 113, p. 164104, 2013.
- [36] GIAQUINTA, D. M.; ZUR LOYE, H. C. InMnO₃: A New Transition Metal Oxide with an Unusual AB₂O₃ Structure. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10952-10953, 1992.
- [37] NÉNERT, G. et al. Experimental evidence for an intermediate phase in the multiferroic YMnO₃. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 19, p. 466212, 2007.
- [38] GIBBS, A. S.; KNIGHT, K. S.; LIGHFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 094111, 2011.
- [39] JEONG, I. -K.; HUR, N.; PROFFEN, T. High-temperature structural evolution of hexagonal multiferroic YMnO₃ and YbMnO₃. **J. Appl. Cryst.**, v. 40, p. 730-734, 2007.
- [40] CATLOW, C. R. A.; BELL, R. G.; GALE, J. D. Computer modelling as a technique in materials chemistry. **J. Mater. Chem.**, v. 4, p. 781-792, 1994.
- [41] CATLOW, C. R. A.; FREEMAN, C. M.; ROYLE, R. L. Recent studies using static simulation techniques. **Physica B+C**, v. 131, p. 1-12, 1985.
- [42] BORN, M.; MAYER, J. E. Zur gittertheorie der ionenkristalle. **Z. Physik**, v. 75, p. 1-18, 1932.
- [43] EWALD, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Ann. Phys.**, v. 369, p. 253-287, 1921.
- [44] LONDON, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. **Z. Phys.**, v. 63, p. 245-279, 1930.
- [45] BUCKINGHAM, R. A. The classical equation of state of gaseous Helium, Neon and Argon. **Proc. Roy. Soc.**, v. 168, p. 264-283, 1938.
- [46] LENNARD-JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. **Proc. Roy. Soc.**, v. 106, p. 463-477, 1924.

- [47] DICK, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. **Phys. Rev.**, v. 112, p. 90-103, 1958.
- [48] FLETCHER, R.; POWELL, M. J. D. A rapidly convergent descent method for minimization. **The Computer Journal**, v. 6, p. 163-168, 1964.
- [49] SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. **Math. Comput.**, v. 24, p. 647-656, 1970.
- [50] MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 4014-4022, 1995.
- [51] MOTT, N. F.; LITTLETON, M. J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. **Trans. Faraday Soc.**, v. 34, p. 485, 1938.
- [52] GALE, J. D. GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 93, p. 629-637, 1997.
- [53] LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Potential models for ionic oxides. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 18, p. 1149-1161, 1985.
- [54] SAIKI, A. et al. Structural change of C-rare earth sesquioxides Yb_2O_3 and Er_2O_3 as a function of temperature. **J. Ceram. Assoc. Jpn.**, v. 93, p. 649-654, 1985.
- [55] ISHIBASHI, H.; SHIMOMOTO, K.; NAKAHIGASHI, K. Electron density distribution and chemical bonding of Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Yb}$) from powder x-ray diffraction data by the maximum-entropy method. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 55, p. 809-814, 1994.
- [56] GUPTA, M. L.; SINGH, S. Thermal expansion of CeO_2 , Ho_2O_3 , and Lu_2O_3 from 100° to 300° K by an X-ray method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 53, p. 663-665, 1970.
- [57] MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. **Acta Cryst.**, v. 20, p. 723-728, 1966.
- [58] JIANG, C. H. et al. ScVO_4 : explorations of novel crystalline inorganic optical materials in rare-earth orthovanadate systems. **Crystal Growth and Design**, v. 10, p. 4389-4400, 2010.

- [59] KLEIN, H.; DAVID, J. The quality of precession electron diffraction data is higher than necessary for structure solution of unknown crystalline phases. **Acta Cryst.**, v. 67, p. 297-302, 2011.
- [60] BELIK, A. A. et al. Magnetic and dielectric properties of hexagonal InMnO_3 . **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 054411, 2009.
- [61] ISOBE, M. et al. Structure of YbMnO_3 . **Acta Cryst. C**, v. 47, p. 423-424, 1991.
- [62] WANG, L. J. et al. Structure transition of multiferroic hexagonal TmMnO_3 compound under high pressure. **High Pressure Res.**, v. 30, p. 258-264, 2010.
- [63] BERGUM, K. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline YMnO_3 . **Dalton Trans.**, v. 40, p. 7583, 2011.
- [64] KOZLENKO, D. P. et al. High-pressure effect on the crystal and magnetic structure of LuMnO_3 : Correlation between a distortion of the triangular lattice and the symmetry of the magnetic state in hexagonal frustrated manganites. **Jetp Lett.**, v. 83, p. 346, 2006.
- [65] MUÑOZ, A. et al. Magnetic structure of hexagonal RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Sc}$): Thermal evolution from neutron powder diffraction data. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 9498-9510, 2000.
- [66] NAIR, H. S. et al. Spin-lattice coupling and frustrated magnetism in Fe-doped hexagonal LuMnO_3 . **EPL (Europhysics Letters)**, v. 110, p. 37007, 2015.
- [67] LIU, P. et al. Structural, dielectric, antiferromagnetic and thermal properties of the frustrated hexagonal $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{MnO}_3$ manganites. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 144404, 2011.
- [68] VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A.; PALSTRA, T. T. M. Hexagonal ErMnO_3 . **Acta Cryst. E**, v. 57, p. i38-i40, 2001.
- [69] FABRÈGES, X. et al. Magnetic order in YbMnO_3 studied by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 214422, 2008.
- [70] KUMAGAI, Y. et al. Observation of persistent centrosymmetry in the hexagonal manganite family. **Phys. Rev. B**, v. 85, p. 174422, 2012.

- [71] YU, T. et al. Ferroelectricity in single crystal InMnO_3 . **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, p. 172901, 2013.
- [72] FABRÈGUES, X. et al. Frustration-driven magnetic order in hexagonal InMnO_3 . **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 054455, 2011.
- [73] XU, H. W. et al. Structure, magnetic susceptibility and heat capacity of ScMnO_3 . **J. Alloys Compd.**, v. 221, p. 274-279, 1995.
- [74] BIERINGER, M.; GREEDAN, J. E. Magnetic Structure and Spin Reorientation Transition in ScMnO_3 . **J. Solid State Chem.**, v. 143, p. 132-139, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE, VOLUME E RAZÃO c/a NA FASE FERROELÉTRICA

Neste apêndice comparam-se os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para todas as manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc) com os dados obtidas na literatura. As diferenças percentuais (% Δ) são calculadas entre os resultados deste trabalho e o de cada referência.

Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-ErMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-ErMnO ₃									
Referências					Diferença percentual				
Parâmetros	[24]	[67]	[68]	[31]	Neste trabalho	% Δ [24]	% Δ [67]	% Δ [68]	% Δ [31]
a	6,120	6,116	6,112	6,122	6,135	0,25	0,31	0,38	0,21
c	11,395	11,406	11,420	11,410	11,467	0,63	0,53	0,41	0,5
c/a	1,862	1,865	1,868	1,864	1,869	0,39	0,22	0,04	0,29
V	369,60	369,43	369,47	370,29	373,75	1,12	1,17	1,16	0,93

Tabela 9 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-TmMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-TmMnO ₃					
Referências			Diferença percentual		
Parâmetros	[24]	[31]	Neste trabalho	% Δ [24]	% Δ [31]
a	6,084	6,093	6,116	0,53	0,38
c	11,363	11,391	11,445	0,72	0,47
c/a	1,868	1,870	1,871	0,19	0,10
V	364,26	366,19	370,75	1,78	1,25

Tabela 10 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-YbMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-YbMnO ₃									
Parâmetros	Referências					Diferença percentual			
	[24]	[61]	[31]	[69]	Neste trabalho	%Δ [24]	%Δ [61]	%Δ [31]	%Δ [69]
a	6,042	6,043	6,068	6,063	6,065	0,38	0,36	-0,05	0,03
c	11,328	11,558	11,370	11,353	11,432	0,92	-1,09	0,55	0,70
c/a	1,875	1,913	1,874	1,873	1,885	0,54	-1,45	0,60	0,66
V	358,12	365,55	362,57	361,41	364,17	1,69	-0,38	0,44	0,76

Tabela 11 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-LuMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-LuMnO ₃											
Parâmetros	Referências					Neste trabalho	Diferença percentual				
	[24]	[31]	[64]	[9]	[19]		%Δ [24]	%Δ [31]	%Δ [64]	%Δ [9]	%Δ [19]
a	6,032	6,047	6,047	6,046	6,038	6,023	-0,15	-0,40	-0,40	-0,38	-0,25
c	11,358	11,372	11,362	11,407	11,360	11,391	0,29	0,17	0,26	-0,14	0,27
c/a	1,883	1,881	1,879	1,887	1,881	1,891	0,44	0,57	0,65	0,24	0,52
V	357,9	360,08	359,8	361,11	358,69	357,87	-0,01	-0,61	-0,54	-0,90	-0,23

Tabela 12 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-InMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-InMnO ₃									
Parâmetros	Referências					Diferença percentual			
	[14]	[70]	[71]	[72]	Neste trabalho	%Δ [14]	%Δ [70]	%Δ [71]	%Δ [72]
a	5,869	5,885	5,891	5,884	5,964	1,62	1,34	1,24	1,36
c	11,465	11,485	11,482	11,483	11,391	-0,65	-0,82	-0,79	-0,80
c/a	1,953	1,952	1,949	1,952	1,910	-2,23	-2,13	-2,01	-2,13
V	341,95	344,44	345,04	344,26	350,88	2,61	1,87	1,69	1,92

Tabela 13 – Comparação entre os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária e a razão c/a para a manganita h-ScMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-ScMnO ₃							
Parâmetros	Referências				Diferença percentual		
	[73]	[74]	[14]	Neste trabalho	%Δ [73]	%Δ [74]	%Δ [14]
a	5,833	5,836	5,829	5,801	-0,55	-0,60	-0,48
c	11,179	11,181	11,174	11,175	-0,04	-0,05	0,01
c/a	1,917	1,916	1,917	1,926	0,52	0,55	0,49
V	329,38	329,84	328,75	325,72	-1,11	-1,25	-0,92

APENDICE B – COMPARAÇÃO ENTRE AS DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS NA FASE FERROELÉTRICA

Neste apêndice são comparadas as principais distâncias interatômicas da vizinhança local dos íons Mn^{3+} e R^{3+} de todas as manganitas h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc}$) com os dados encontrados na literatura. As diferenças percentuais ($\% \Delta$) são calculadas entre o resultado deste trabalho e o de cada referência. Os valores entre parênteses representam a quantidade de distâncias equivalentes.

Tabela 14 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-ErMnO_3 com as referências obtidas na literatura.

h-ErMnO ₃									
Distâncias	Referências					Diferença percentual			
	[24]	[67]	[68]	[31]	Neste trabalho	% Δ [24]	% Δ [67]	% Δ [68]	% Δ [31]
R1-O1(x3)	2,274	2,446	2,312	2,265	2,242	-1,41	-8,34	-3,03	-1,02
R1-O2(x3)	2,316	2,108	2,281	2,250	2,293	-0,99	8,78	0,53	1,91
R1-O3(x1)	2,383	2,157	2,316	2,453	2,365	-0,76	9,64	2,12	-3,59
R2-O1(x3)	2,256	2,320	2,306	2,380	2,269	0,58	-2,20	-1,60	-4,66
R2-O2(x3)	2,293	2,187	2,245	2,244	2,258	-1,53	3,25	0,58	0,62
R2-O4(x1)	2,452	2,424	2,437	2,385	2,444	-0,33	0,83	0,29	2,47
Mn-O1(x1)	1,857	1,697	1,854	1,767	1,807	-2,69	6,48	-2,54	2,26
Mn-O2(x1)	1,883	2,231	1,886	1,975	2,034	8,02	-8,83	7,85	2,99
Mn-O3(x1)	2,091	1,933	2,092	2,108	2,083	-0,38	7,76	-0,43	-1,19
Mn-O4(x2)	2,029	2,112	2,030	2,029	2,054	1,23	-2,75	1,18	1,23

Tabela 15 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-TmMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-TmMnO ₃					
Distâncias	Referências			Diferença percentual	
	[24]	[31]	Neste trabalho	%Δ[24]	%Δ [31]
R1-O1(x3)	2,316	2,322	2,236	-3,45	-3,70
R1-O2(x3)	2,239	2,243	2,283	1,97	1,78
R1-O3(x1)	2,387	2,392	2,353	-1,42	-1,63
R2-O1(x3)	2,347	2,355	2,264	-3,54	-3,86
R2-O2(x3)	2,201	2,202	2,248	2,14	2,09
R2-O4(x1)	2,394	2,404	2,418	1,00	0,58
Mn-O1(x1)	1,742	1,742	1,798	3,22	3,21
Mn-O2(x1)	2,001	2,007	2,044	2,15	1,84
Mn-O3(x1)	2,091	2,094	2,075	-0,77	-0,91
Mn-O4(x2)	2,019	2,022	2,050	1,54	1,38

Tabela 16 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-YbMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-YbMnO ₃									
Distâncias	Referências				Neste trabalho	Diferença percentual			
	[24]	[61]	[31]	[69]		%Δ [24]	%Δ [61]	%Δ [31]	%Δ [69]
R1-O1(x3)	2,172	2,255	2,178	2,235	2,208	1,66	-2,08	1,38	-1,21
R1-O2(x3)	2,287	2,263	2,306	2,293	2,274	-0,57	0,49	-1,39	-0,83
R1-O3(x1)	2,289	2,354	2,342	2,282	2,333	1,92	-0,89	-0,38	2,23
R2-O1(x3)	2,217	2,267	2,218	2,239	2,233	0,72	-1,50	0,68	-0,27
R2-O2(x3)	2,264	2,273	2,318	2,276	2,236	-1,24	-1,63	-3,54	-1,76
R2-O4(x1)	2,383	2,536	2,433	2,407	2,458	3,15	-3,08	1,03	2,12
Mn-O1(x1)	1,941	1,866	2,038	1,887	1,913	-1,44	2,52	-6,13	1,38
Mn-O2(x1)	1,885	1,924	1,742	1,864	1,942	3,02	0,94	11,48	4,18
Mn-O3(x1)	2,036	1,992	2,094	2,111	2,055	0,93	3,16	-1,86	-2,65
Mn-O4(x2)	2,025	2,040	2,008	2,000	2,034	0,44	-0,29	1,29	1,70

Tabela 17 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-LuMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-LuMnO ₃											
Distância	Referências					Neste trabalho	Diferença percentual				
	[24]	[31]	[64]	[9]	[19]		%Δ [24]	%Δ [31]	%Δ [64]	%Δ [9]	%Δ [19]
R1-O1 (x3)	2,177	2,319	2,174	2,276	2,219	2,192	0,69	-5,48	0,83	-3,69	-1,22
R1-O2 (x3)	2,350	2,266	2,280	2,307	2,278	2,256	-4,00	-0,44	-1,05	-2,21	-0,97
R1-O3 (x1)	2,420	2,354	2,272	2,213	2,245	2,307	-4,67	-2,00	1,54	4,25	2,76
R2-O1 (x3)	2,191	2,328	2,251	2,182	2,237	2,217	1,19	-4,77	-1,51	1,60	-0,89
R2-O2 (x3)	2,307	2,159	2,288	2,287	2,270	2,217	-3,90	2,69	-3,10	-3,06	-2,33
R2-O4 (x1)	2,359	2,411	2,386	2,453	2,389	2,425	2,80	0,58	1,63	-1,14	1,51
Mn-O1 (x1)	1,932	1,801	1,917	1,989	1,896	1,901	-1,61	5,55	-0,83	-4,42	0,26
Mn-O2 (x1)	1,842	1,974	1,850	1,785	1,865	1,959	6,35	-0,76	5,89	9,75	5,04
Mn-O3 (x1)	1,946	2,052	2,004	2,071	2,044	2,045	5,09	-0,34	2,05	-1,26	0,05
Mn-O4 (x2)	2,060	2,026	2,048	2,014	2,024	2,021	-1,89	-0,25	-1,32	0,35	-0,15

Tabela 18 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-InMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-InMnO ₃									
Distâncias	Referências				Neste trabalho	Diferença percentual			
	[14]	[70]	[71]	[72]		%Δ [14]	%Δ [70]	%Δ [71]	%Δ [72]
R1-O1 (x3)	2,148	2,120	2,258	2,198	2,167	0,88	2,22	-4,03	-1,41
R1-O2 (x3)	2,159	2,260	2,262	2,235	2,236	3,57	-1,06	-1,15	0,04
R1-O3 (x1)	2,411	2,380	2,520	2,308	2,314	-4,02	-2,77	-8,17	0,26
R2-O1 (x3)	2,250	2,155	2,195	2,183	2,193	-2,53	1,76	-0,09	0,46
R2-O2 (x3)	2,183	2,262	2,153	2,234	2,193	0,46	-3,05	1,86	-1,84
R2-O4 (x1)	2,587	2,649	2,518	2,434	2,456	-5,06	-7,29	-2,46	0,90
Mn-O1 (x1)	1,775	2,010	1,899	1,908	1,932	8,85	-3,88	1,74	1,26
Mn-O2 (x1)	2,015	1,794	1,902	1,885	1,949	-3,28	8,64	2,47	3,40
Mn-O3 (x1)	1,915	1,935	1,969	2,050	2,025	5,74	4,65	2,84	-1,22
Mn-O4 (x2)	1,995	1,989	1,982	1,942	2,001	0,30	0,60	0,96	3,04

Tabela 19 – Comparação entre as principais distâncias interatômicas das vizinhanças locais do Mn e do R da manganita h-ScMnO₃ com as referências obtidas na literatura.

h-ScMnO ₃							
Distâncias	Referências				Diferença percentual		
	[73]	[74]	[14]	Neste trabalho	%Δ [73]	%Δ [74]	%Δ [14]
R1-O1(x3)	2,052	2,662	2,124	2,091	1,90	-21,45	-1,55
R1-O2(x3)	2,233	2,189	2,223	2,173	-2,69	-0,73	-2,25
R1-O3(x1)	2,191	2,231	2,164	2,183	-0,37	-2,15	0,88
R2-O1(x3)	2,165	1,944	2,155	2,122	-1,99	9,16	-1,53
R2-O2(x3)	2,217	2,161	2,179	2,124	-4,19	-1,71	-2,52
R2-O4(x1)	2,247	2,334	2,315	2,305	2,58	-1,24	-0,43
Mn-O1(x1)	1,960	1,879	1,889	1,933	-1,38	2,87	2,33
Mn-O2(x1)	1,806	1,900	1,877	1,955	8,25	2,89	4,16
Mn-O3(x1)	1,988	1,960	1,978	1,982	-0,30	1,12	0,20
Mn-O4(x2)	1,968	1,965	1,961	1,958	-0,51	-0,36	-0,15